

Synthese sowie Studien zur Reaktivität eines Iridiumperoxidokomplexes

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. Nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Hanna Baumgarth

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter: 1. Prof. Dr. Thomas Braun

2. Prof. Dr. Christian Limberg

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2016

„Es gibt keinen Weg zum Glück. Glücklich-sein ist der Weg.“

- Buddha

Für meine Familie.

Danksagung

Dieser Abschnitt wurde im Rahmen der Veröffentlichung entfernt.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 2012 bis September 2016 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Thomas Braun am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht oder in Posterbeiträgen bei nationalen sowie internationalen Tagungen vorgestellt worden:

Publikationen

H. Baumgarth, T. Braun, B. Braun, R. Laubenstein, R. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 19, 3157-3168: „*Synthesis of an Iridium Peroxido Complex and its Reactivity Towards Brønsted Acids*“.

H. Baumgarth, G. Meier, T. Braun, B. Braun-Cula, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, DOI: 10.1002/ejic.201600682: „*Rhodium and Iridium Fluorido and Bifluorido Complexes Derived from Peroxido Precursors*“.

Konferenzbeiträge - Poster

18. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Wöhler-Vereinigung **2016**, Berlin:

„*Rhodium and Iridium Fluorido and Bifluorido Complexes Derived from Peroxido Precursors*“

XXI EuCheMS International Conference on Organometallic Chemistry **2015**, Bratislava:

„*Synthesis of an Iridium Tetrafluoropyridyl Peroxido Complex and its Reactivity Towards Brønsted Acids*“

4. Berliner Chemie Symposium **2015**, Berlin:

„*Synthesis and Reactivity of Iridium Peroxido and Hydrido Complexes*“

17. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Wöhler-Vereinigung **2014**, Saarbrücken:

„*Synthesis of an Iridium Peroxido Complex and its Reactivity Towards Brønsted Acids*“

3. Berliner Chemie Symposium **2014**, Berlin:

„*Synthesis of an Iridium Peroxido Complex and its Reactivity Towards Brønsted Acids*“

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Allgemeine Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	17
2 Synthese und Reaktivität von Iridiumtetrafluorpyridylkomplexen	18
2.1 Einleitung	18
2.2 Ergebnisse und Diskussion	20
2.2.1 Darstellung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (1)	20
2.2.2 Darstellung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a)	23
2.2.3 Erste Untersuchungen zur Reaktivität von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a)	32
2.3 Resümee	34
3 Reaktivität eines Iridiumperoxidokomplexes gegenüber Brønstedsäuren	35
3.1 Einleitung	35
3.2 Ergebnisse und Diskussion	38
3.2.1 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit HCl	38
3.2.2 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit Trifluoressigsäure und Essigsäure	40
3.2.3 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit Ameisensäure	45
3.2.4 Synthese von <i>trans,trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(H) ₂ (CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (6a)	51
3.2.5 Darstellung von <i>cis,trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(H) ₂ (CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (8a)	56
3.2.6 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit Pyridin·HF	61
3.2.7 Synthese von <i>cis,trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(F) ₂ (CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (11)	67
3.2.8 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit <i>tertiären</i> Silanen	70
3.3 Resümee	76
4 Reaktivität eines Iridiumperoxidokomplexes gegenüber Lewissäuren	77
4.1 Einleitung	77
4.2 Ergebnisse und Diskussion	82
4.2.1 Reaktivität von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a) gegenüber Trimethylsilylchlorid	82
4.2.2 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit Yttriumchlorid	86

4.2.3 Studien zur Reaktivität von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) gegenüber Bortrihalogenid-Reagenzien	88
4.2.4 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit Chlorobicyclohexylboran	91
4.2.5 Synthese von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (15)	95
4.2.6 Reaktivität von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) gegenüber Aryl- und Alkylboranen	99
4.3 Resümee	102
5 Zusammenfassung	103
6 Experimenteller Teil	110
6.1 Arbeitstechnik und Chemikalien	110
6.2 Instrumentelle Analytik	111
6.3 Versuchsdurchführungen	115
6.3.1 Synthese von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (1)	115
6.3.2 Synthese von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a)	116
6.3.3 Synthese von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(¹⁸ O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2b)	118
6.3.4 Synthese von <i>cis,trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(Cl) ₂ (CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (3)	119
6.3.5 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit CF ₃ COOH	120
6.3.6 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit HCOOH	121
6.3.7 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(¹⁸ O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2b) mit HCOOH	122
6.3.8 Synthese von <i>trans,trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(H) ₂ (CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (6a)	122
6.3.9 Synthese von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(H){OC(O)H}(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (7)	123
6.3.10 Synthese von <i>trans,trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(D) ₂ (CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (6b)	124
6.3.11 Synthese von <i>cis,trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(H) ₂ (CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (8a)	125
6.3.12 Synthese von <i>cis,trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(D) ₂ (CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (8b)	126
6.3.13 Synthese von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (9)	126
6.3.14 Synthese von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(F)(C ₅ H ₅ N)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂][SiF ₅] (10)	128
6.3.15 Synthese von <i>cis,trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(F) ₂ (CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (11)	129
6.3.16 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit HSi(OMe) ₃	130
6.3.17 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit ClSiMe ₃	131
6.3.18 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit YCl ₃	132
6.3.19 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit BCl ₃ ·Hexan	133
6.3.20 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit BCl ₃ ·SMe ₂	133
6.3.21 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit BF ₃ ·OEt ₂	134
6.3.22 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CNtBu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit BClCy ₂	135

6.3.23 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(¹⁸ O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2b) mit BClCy ₂	136
6.3.24 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (1) mit BClCy ₂	137
6.2.25 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit B(C ₆ F ₅) ₃	138
6.3.26 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit BPh ₃	138
6.3.27 Umsetzung von <i>trans</i> -[Ir(4-C ₅ F ₄ N)(O ₂)(CN <i>t</i> Bu)(PiPr ₃) ₂] (2a) mit B(<i>n</i> Bu) ₂ OTf	139
7 Literatur	140
8 Anhang	150
8.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Symbole und Formelzeichen	150
8.2 Übersicht der nummerierten Verbindungen	153
8.3 Kristallstrukturdaten	154
8.4 Erklärung über die eingesetzten Hilfsmittel	162
8.5 Lebenslauf	163
8.5 Aufstellung veröffentlichter wissenschaftlicher Schriften	163

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Allgemeine Einleitung

Oxidations- und Oxygenierungsreaktionen sind sowohl in der Natur als auch in der Industrie von außerordentlicher Bedeutung und allgegenwärtig. Ihr Einsatz in der Industrie reicht von der Funktionalisierung von Rohstoffen, unter anderem für die Synthese von Ausgangsstoffen für die Kunststoffindustrie, bis hin zur Modifizierung von Feinchemikalien, wie etwa für die Synthese von Pharmazeutika oder Inhaltsstoffen für Kosmetika.^[1] Das Wacker-Verfahren stellt ein wichtiges Beispiel für die Einführung von Funktionalität in Grundstoffe dar.^[1a] Dabei wird mit Hilfe eines Palladiumkatalysators und Kupfer(II)-chlorid als Oxidationsmittel Ethen in Gegenwart von Disauerstoff zu Acetaldehyd oxidiert.^[1a] In diesem Fall stellt jedoch Wasser die eigentliche Sauerstoffquelle dar, Disauerstoff dient zur Regeneration des Kupfer(II)-chlorids.^[1a] Ein weiteres relevantes industrielles Verfahren ist der Halcon/ARCO-Prozess.^[1a] Propen wird hierbei molybdänkatalysiert zu Propenoxid umgesetzt, welches anschließend beispielsweise zu Glykolen oder Polyestern reagieren kann.^[1a] Die Ausgangsverbindung für die aktive Molybdän(VI)-Spezies stellt $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ dar und als Oxidationsmittel sowie Sauerstoffquelle dient *tert*-Butylhydroperoxid.^[1a] Als mögliche mechanistische Zwischenschritte wurden sowohl von Sharpless *et al.* (**Abb. 1, A**) der direkte Angriff des Olefins am metallgebundenen Sauerstoff als auch von Mimoun die Bildung eines metallacyclischen Intermediats nach Vorkoordination des Alkens diskutiert (**Abb. 1, B**).^[1a,2]

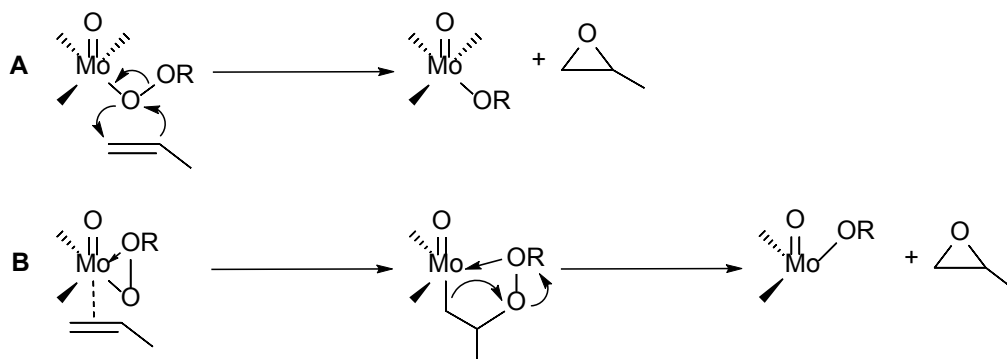


Abb. 1 Mögliche Zwischenschritte beim Halcon/ARCO-Prozess nach Sharpless (**A**) und Mimoun (**B**).^[2]

Problematisch sind jedoch bei vielen industriellen Prozessen und in der Synthese etablierten Methoden die harschen Bedingungen (zum Beispiel hohe Drücke und Temperaturen) und eine mangelnde Selektivität.^[3] Weiterhin entstehen durch die Verwendung von Cooxidanzien oder terminalen Oxidationsmitteln, wie etwa von Chrom(VI)- und Mangansalzen oder Eisenverbindungen wie $K_3[Fe(CN)_6]$, meist große Mengen (oft überstöchiometrisch) an Abfallprodukten, welche in vielen Fällen giftig oder umweltschädlich sind.^[1b,1c,4] Dies ist besonders für Reagenzien welche in Oxygenierungsreaktionen Einsatz finden der Fall, da sie teilweise nur einen geringen Anteil von aktivem Sauerstoff enthalten (**Tab. 1**).^[4a,5]

Tab. 1 Ausgewählte Oxidationsmittel mit deren jeweiligem Sauerstoffanteil und Abfallprodukt.^[4a,5]

Sauerstoffquelle	Anteil Sauerstoff in %	Abfallprodukt
O ₂	100	Nichts/ H ₂ O
H ₂ O ₂	47	H ₂ O
NaIO ₄ ¹	29.9	NaI
NaOCl	21.6	NaCl
<i>t</i> BuOOH	17.8	<i>t</i> BuOH
Oxone ^{®2}	10.5	KHSO ₄
Bis(trimethylsilyl)peroxid	9	Hexamethyldisiloxan
Iodosobenzol	7.3	PhI

Bereits seit einigen Jahren steht bei Oxidations- und Oxygenierungsreaktionen daher die Verwendung von milderer Reagentien wie Disauerstoff und Wasserstoffperoxid im Fokus der Forschung.^[1b-d,4e,5-6] Die Verwendung von Disauerstoff bietet neben der großen Verfügbarkeit die Vorteile einer optimalen Atomökonomie und geringer Bereitstellungskosten.^[1b-d,4e]

¹ Unter der Annahme, dass alle vier Sauerstoffatome übertragen werden.

² $KHSO_5 \cdot 0.5 KHSO_4 \cdot 0.5 K_2SO_4$

Darüber hinaus ist Disauerstoff umweltfreundlich. Auch im Fall von Wasserstoffperoxid wird lediglich Wasser als Abfallprodukt generiert.^[1b,5]

Anwendungsnahe Beispiele und Inspiration für effiziente und milde Oxidations- und Oxygenierungsreaktionen liefern die Enzyme in der Natur, welche mit Hilfe von Disauerstoff die Umsetzung diverser organischer Substrate bewerkstelligen können.^[1c] Dabei wird prinzipiell zwischen der Klasse der Oxidasen und der Oxygenasen unterschieden.^[1c,7] Oxidasen katalysieren Oxidationsreaktionen, wobei Sauerstoff als Elektronenakzeptor dient und zu Wasser oder Wasserstoffperoxid reduziert wird.^[1c,7] Oxygenasen übertragen Sauerstoffatome direkt auf die organische Verbindung.^[1c,7] Bei Monooxygenasen wird eines der Sauerstoffatome übertragen und zumeist Wasser gebildet. Dioxygenasen transferieren beide Atome des Disauerstoffs auf ein Substrat. Ein Beispiel für Monooxygenasen sind die Cytochrom P450 Enzyme, welche die regio- und stereoselektive Oxygenierung von Substraten katalysieren.^[1e,7] Bei diesen Enzymen handelt es sich um Häm-Proteine mit einer Eisenporphyrineinheit im Zentrum, die über axial-koordinierte Aminosäuren verankert ist.^[1e,7] Strukturell und biochemisch am besten untersucht ist davon die P450_{Cam} mit der Campher zu Hydroxycampher oxygeniert wird.^[1e,7] Dabei werden ein Molekül Disauerstoff und zwei Redoxäquivalente verbraucht.^[1e,7] Das Eisenzentrum besitzt in diesem Fall Histidin als zusätzlichen axialen Liganden. Ein gängiger Mechanismus geht davon aus, dass zunächst Eisen von der Oxidationsstufe + (III) zu + (II) reduziert wird, bevor der molekulare Sauerstoff aktiviert und gebunden werden kann.^[1e,7] Durch Protonierung und Übertragung eines weiteren Elektrons wird Wasser abgespalten und eine hochvalente Eisen(IV)-Oxidospezies gebildet, welche die Oxygenierung des Substrats bewerkstelligt.^[1e,7] Die genaue Natur dieses Hydroxylierungsschrittes ist in der Literatur jedoch Gegenstand der Diskussion.^[1e]

Über einen anderen Reaktionspfad verläuft die Oxygenierung von Methan zu Methanol mit Hilfe der Methanmonooxygenase (MMO).^[1e,7-8] Die lösliche MMO besteht aus drei Untereinheiten, von denen die Umsetzung von Methan in der MMOH-Untereinheit stattfindet.^[7-8] Sie enthält ein dinukleares carboxylatverbrücktes Nicht-Häm-Eisenzentrum.^[1e,7-9]

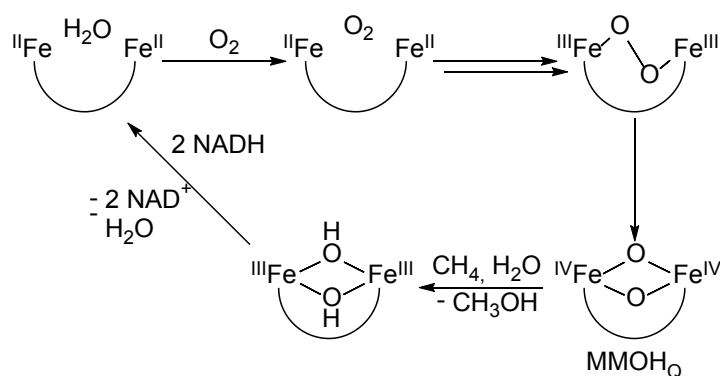


Abb. 2 Postulierter Mechanismus der Oxygenierung von Methan zu Methanol durch die lösliche Methanmonooxygenase (NAD = Nikotinamidadenindinukleotid).^[1e,7-8]

Ein vorgeschlagener Mechanismus mit einer vereinfachten Darstellung des Eisenzentrums ist in **Abb. 2** dargestellt.^[1e,7-8] In mehreren Schritten wird der molekulare Sauerstoff aktiviert und es entsteht die verbrückte Bis-μ-Oxido-Eisen(IV)-Einheit MMOH_Q, welche in der Regel als aktive Spezies angesehen wird.^[1e,7-8] In der Literatur wird diskutiert, ob der Oxygenierungsschritt konzertiert, radikalisch oder über eine kationische Spezies verläuft.^[1e] Obwohl eine Vielzahl von Informationen über den Aufbau und die Wirkungsweise diverser Enzyme in den letzten Jahren gesammelt werden konnte, sind viele Details noch nicht abschließend geklärt und Bestandteil der gegenwärtigen Forschung.

Mit der Aufklärung der Konzepte und Modelle aus der Natur sowie auf deren Basis mit der Entwicklung von möglichst milden und selektiven, katalytischen Oxidations- und Oxygenierungsreaktionen beschäftigt sich die Bioanorganische Chemie.^[1c] So untersuchten Que Jr. *et al.* die stereospezifische Alkanhydroxylierung durch den Eisen(II)-Komplex [Fe(bpmen)(CH₃CN)₂][ClO₄]₂ (bpmen = *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)ethylen-1,2-diamine), welcher beispielsweise mit Cyclohexan reagiert.^[10] Es gelang ihnen dabei durch Isotopenmarkierungsexperimente erstmals einen Beweis für die Beteiligung eines hochvalenten Eisenoxidointermediates bei einem Nicht-Häm-Eisenkatalysator zu erhalten.^[10] Solche Spezies werden unter anderem in enzymatischen Alkan- und Alkenoxidationsreaktionen diskutiert.^[10]

Ein funktionales Modell für die MMO stellten Jacobsen *et al.* vor.^[11] Der oxido- und carboxylatverbrückte zweikernige Eisen(III)-Komplex [Fe₂(μ-O){μ-κ²-(O,O)-OC(CH₃)CO}(bpmen)₂][SbF₆]₂ (bpmen = *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)ethylen-1,2-diamine) ist in der Lage verschiedene Alkene in Gegenwart von Wasserstoffperoxid zu Epoxidieren (**Abb. 3**).^[11] Ein großer Überschuss an Substrat, niedrige *Turnover Numbers*

(TONs) und eine geringe Selektivität, ein weitverbreitetes Problem von MMO-Modellkomplexen, werden dabei vermieden.^[11]

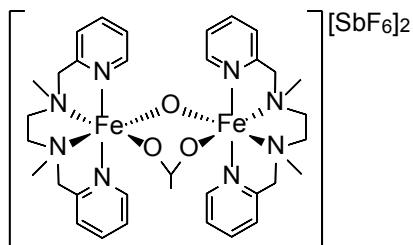


Abb. 3 Modellverbindung $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-(O,O)-OC(CH}_3\text{)CO}\}(\text{bpmen})_2][\text{SbF}_6]_2$ für die Epoxidierung von Alkenen.^[11]

Für Enzyme welche Oxidationsreaktionen katalysieren sind ebenfalls verschiedene funktionale Modellverbindungen bekannt.^[12] Exemplarisch sei die Arbeit von Hedman, Hodgson, Stack und Mitarbeitern genannt, welche Kupferkomplexe mit vierzähligen Liganden einsetzten, um Benzyl- und Allylalkohole zu den korrespondierenden Aldehyden zu oxidieren (**Abb. 4**).^[12b] Die Reaktion findet unter milden Bedingungen mit Disauerstoff als Oxidationsmittel statt.^[12b]

Dagegen setzten Wieghardt *et al.* den zweikernigen Kupfer(II)-Komplex $[(\text{CuL})_2]\text{Cl}_2$ ($\text{LH}_2 = 2,2'\text{-Thio-bis}\{2,4\text{-di-}t\text{-butylphenol}\}$) ein, welcher je ein Phenoxyradikal pro Ligand trägt.^[12a] Primäre und sekundäre Alkohole werden in der homogen katalysierten Reaktion in Gegenwart von Disauerstoff zu den entsprechenden Aldehyden und Ketonen sowie den 1,2-Diolen umgesetzt.^[12a]

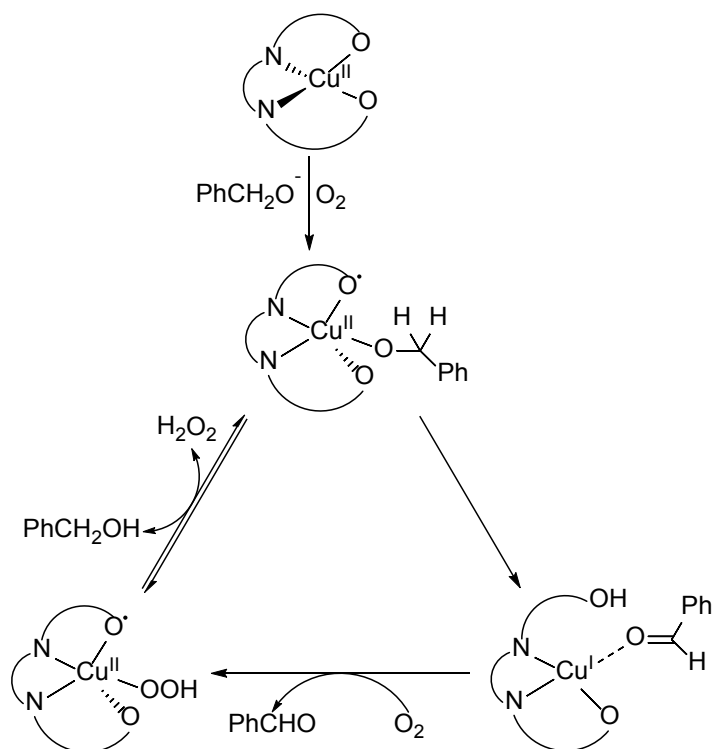


Abb. 4 Postulierter Mechanismus für die Oxidation von Benzyl- und Allylalkoholen in Gegenwart von Disauerstoff.^[12b]

Im vorherigen Abschnitt wurden bereits Oxidokomplexe als Intermediate in Metall-katalysierten Reaktionen erwähnt. Diesen und anderen Metall-Sauerstoff-Verbindungen werden wichtige Rollen als Zwischenstufen in übergangsmetallvermittelten Oxidations- und Oxygenierungsreaktionen zugeschrieben, sowohl in der Natur als auch in der Organometallchemie. Im Folgenden soll nun darauf eingegangen werden, welche Verbindungen bei der Reaktion von Disauerstoff mit Übergangsmetallzentren auftreten können und welche analytischen Methoden unter anderem für die Charakterisierung eingesetzt werden.

Bei der Umsetzung von molekularem Sauerstoff mit Übergangsmetallkomplexen ist die Ausbildung von verschiedenen Spezies denkbar (**Abb. 5**). Zum einen ist es möglich, dass der Disauerstoff *side-on* über die Doppelbindung koordiniert.^[13] Dabei würde keine Oxidation des Metalls stattfinden und der molekulare Sauerstoff als neutraler Ligand gebunden werden (**Abb. 5, A**).^[13] Zum anderen kann die Anbindung des Sauerstoffs mit einer Reduktion desselbigen und einer Oxidation des Metalls einhergehen.^[14] Wird ein Elektron vom Metall auf den Sauerstoff übertragen bildet sich eine Superoxidoeinheit (O₂⁻) und die Oxidationsstufe des Metalls erhöht sich um eins (**Abb. 5, B**).^[14] Ein Peroxidoligand (O₂²⁻)

entsteht durch die Übertragung von zwei Elektronen (**Abb. 5, C**).^[14] Superoxido- sowie Peroxidoliganden können sowohl end-on (η^1) als auch side-on (η^2) an das Metallzentrum gebunden sein.^[14a,14b] Wird die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung gebrochen bilden sich Oxidoverbindungen (**Abb. 5, D**). Die Metall-Sauerstoff-Einheiten können generell als mononukleare oder als verbrückte mehrkernige Komplexe vorliegen.^[14a,14b]

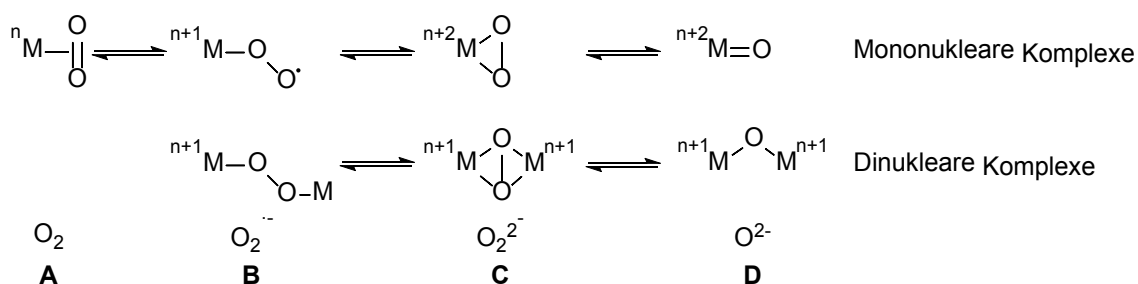


Abb. 5 Ausgewählte Bindungsmodi von Metall-Sauerstoff-Einheiten

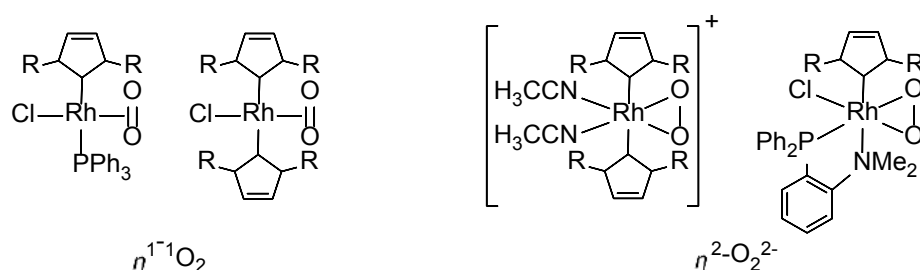
(M = Übergangsmetall, n = Oxidationsstufe).^[13-14]

Hinweise darauf, welcher der verschiedenen Bindungsmodi vorliegt können mit verschiedenen analytischen Methoden wie zum Beispiel der Röntgenkristallstrukturanalyse sowie der IR- und Ramanspektroskopie gewonnen werden.^[14] Mit zunehmender Reduktion des Sauerstoffliganden nimmt die Zahl von Elektronen in den antibindenden $2p\pi^*$ -Orbitalen zu und die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungsordnung sinkt.^[14] Daraus resultieren eine abnehmende Wellenzahl für die Sauerstoff-Sauerstoff-Streckschwingung und eine zunehmende Bindungslänge (**Tab. 2**).^[14] Neutrale Disauerstoff- und η^2 -gebundene Peroxidoliganden können dabei als zwei Analoga zu den „Extremen“ des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells gesehen werden.^[15] *Side-on*-koordinierter Disauerstoff würde das Äquivalent zu neutral, über die Doppelbindung koordinierten Olefinen darstellen, Peroxidokomplexe würden Metallacyclopropanspezies entsprechen.^[15-16]

Tab. 2 Bindungsordnungen, Bindungsabstände und Wellenzahlen der Sauerstoff-Sauerstoff-Einheiten für verschiedene (Metall-)Sauerstoff-Verbindungen.^[14]

	O ₂	O ₂ ⁻	O ₂ ²⁻
Bindungsordnung	2	1.5	1
O-O-Abstand in Å	1.21	1.28 – 1.35	1.45 – 1.50
$\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹	1484 – 1580	1097 – 1146	760 – 807
Beispiele	O ₂	KO ₂	Na ₂ O ₂

In den letzten Jahren beschäftigten sich verschiedene Gruppen mit der Untersuchung von Sauerstoff-Komplexen und der Frage nach der Natur der Metall-Sauerstoff-Einheit sowie in diesem Zusammenhang der Oxidationsstufe des Metalls.^[13,16-17] In der Regel wird der η^1 -koordinierte, neutrale Sauerstoffligand als Singulett-Sauerstoff klassifiziert. Crudden, Kennepohl und Mitarbeiter verglichen beispielsweise mehrere Rhodiumcarbenkomplexe miteinander (**Abb. 6**).^[13,16]

**Abb. 6** Beispiele für neutrale (η^1 -koordinierte) Disauerstoff- und (η^2 -gebundene)-Peroxidokomplexe (R = 2,6-*iso*-Propylphenyl, Trimethylphenyl).^[16]

Für die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungslänge von Rhodium(I)- $\eta^1\text{-}^1\text{O}_2$ -Komplexen geben sie einen Bereich von 1.24 bis 1.39 Å an, für $\eta^2\text{-O}_2^{2-}$ -Verbindungen einen Bereich von 1.43 bis 1.50 Å.^[16] Die Wellenzahlenbereiche für die Sauerstoff-Sauerstoff-Streckschwingung erstrecken sich von $\tilde{\nu} = 1000$ bis 1050 cm⁻¹ ($\eta^1\text{-}^1\text{O}_2$), beziehungsweise $\tilde{\nu} = 850$ bis 900 cm⁻¹ ($\eta^2\text{-O}_2^{2-}$).^[16] Dabei wurde eine deutliche Abhängigkeit von den Liganden festgestellt, wobei die Anzahl und somit die Möglichkeit zur Ausbildung einer oktaedrischen

Koordinationsumgebung am Rhodium als entscheidend angesehen wurden.^[13,16] Exemplarisch liegt bei den Komplexen $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{O}_2)(\text{NHC})_2]$ (NHC: IPr = *N,N'*-bis(2,6-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden, IMes = *N,N'*-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden) eine $\eta^1\text{-O}_2$ -Koordination vor, wohingegen die kationischen Verbindungen $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{NHC})_2]\text{X}$ (X = OTf, BF_4) $\eta^2\text{-O}_2$ -Einheiten aufweisen.^[13]

Oxidations- und Oxygenierungsreaktionen, und in diesem Zusammenhang auch Übergangsmetall-Sauerstoff-Komplexe als Ausgangsverbindungen und wichtige Intermediate, spielen nicht nur eine Rolle in der Natur und in der bioanorganischen Chemie. Auch in der Organometallchemie beschäftigt sich die Forschung mit Umsetzungen, welche übergangsmetallvermittelt ablaufen.^[3-4] Analog zu den biomimetischen Systemen sollen sie sich gegenüber den industriellen Prozessen durch mildere Bedingungen und eine erhöhte Selektivität auszeichnen.^[3-4]

Bei der Oxidation von Alkoholen mit Hilfe von Übergangsmetallkomplexen beschäftigt sich die derzeitige Forschung ebenfalls mit der Verwendung von Disauerstoff als primärem Oxidationsmittel.^[1b,4b,18] Dabei erwiesen sich eher elektronenreiche Übergangsmetalle wie Palladium und Platin als gut geeignet.^[1c,4b,18-19] Prinzipiell werden für Reaktionen mit molekularem Sauerstoff zwei grundsätzliche Mechanismen angenommen (**Abb. 7**).^[4b,18c]

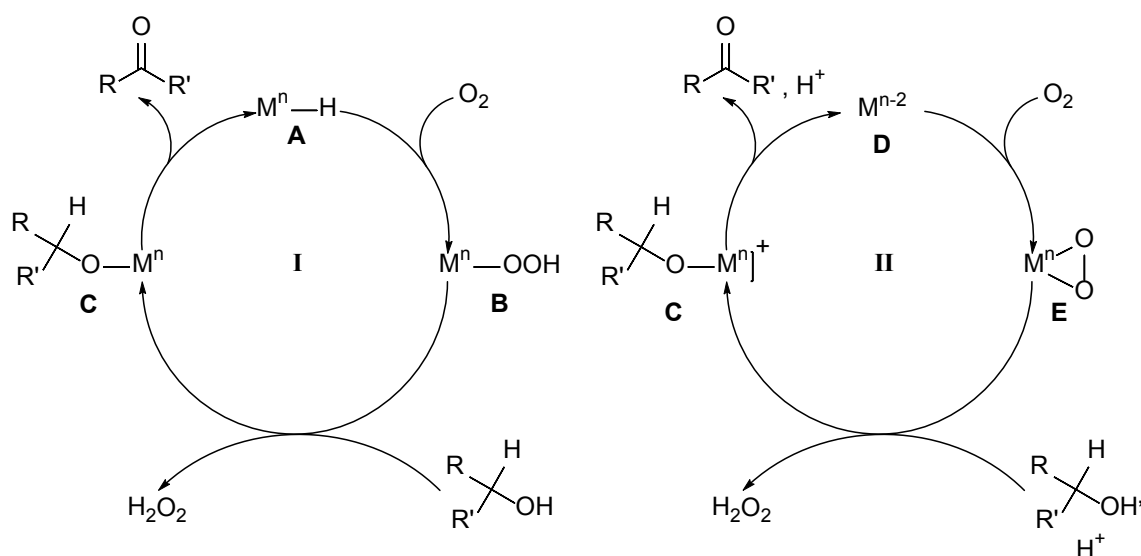


Abb. 7 Mögliche Mechanismen für die Oxidation von Alkoholen $\text{RR}'\text{CHOH}$ durch Metallkatalysatoren M (n gibt die Oxidationsstufe an) in Gegenwart von Disauerstoff zu den entsprechenden Aldehyden beziehungsweise Ketonen $\text{RR}'\text{CO}$.^[4b,18c]

Zum einen kann von einem Metallhydridokomplex **A** ausgegangen werden (**Abb. 7**, Variante **I**).^[4b,18c] Im ersten Schritt findet dann eine Insertion des Sauerstoffs in die Metall-Wasserstoff-Bindung statt und es bildet sich eine Hydroperoxidospezies **B**.^[4b,18c] Diese würde unter Abspaltung von Wasserstoffperoxid das Alkoholat binden (Komplex **C**, **Abb. 7**), welches durch β -H-Eliminierung zu dem entsprechenden Aldehyd beziehungsweise Keton weiter reagiert und so den Hydridokomplex zurückbildet.^[4b] Zum anderen kann durch Umsetzung eines Metallkomplexes **D** mit Disauerstoff ein Peroxidokomplex **E** entstehen (**Abb. 7**, Variante **II**).^[4b,18c] Dieser würde in Gegenwart von Protonen mit dem Alkohol ebenfalls zu Wasserstoffperoxid und einen Alkoholatokomplex **C** reagieren, welcher unter Abspaltung des Aldehyds beziehungsweise Ketons und eines Protons wieder die Ausgangsverbindung **E** liefert.^[4b] Ein Beispiel für die Variante **II** (**Abb. 7**) stellt die Oxidation von sekundären Alkoholen mit molekularem Sauerstoff und dem Palladiumcarbenkomplex $[\text{Pd}(\text{IPr})(\eta^2\text{-O}_2)(\text{P}\{\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\}_3)]$ (IPr = *N,N'*-bis(2,6-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden) dar.^[18a]

Esteruelas *et al.* gelang die Oxidation von primären Alkoholen zu den korrespondierenden Aldehyden mit dem Osmiumkatalysator *trans*- $[\text{Os}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ in Gegenwart von Disauerstoff (**Abb. 8**).^[4e] Die Katalyse benötigt kein Oxidationsmittel für die Rückbildung der aktiven Spezies und als weiteres Produkt wird lediglich Wasser gebildet.^[4e] Im Bereich der (palladium-)katalysierten Oxidation von Alkoholen sowie einer Vielzahl weiterer organischer Substrate sind im Speziellen Stahl und Mitarbeiter zu nennen.^[18b-e,19a] Besonders bei der Aufklärung von Mechanismen und Zwischenstufen der Katalysen haben sie in den letzten Jahren wertvolle Beiträge geliefert.^[18b,18c] Des Weiteren konnten sie eine Skalierung der Katalyse bis zu einem Kilogrammmaßstab mit Hilfe einer kontinuierlichen Flussmethode erreichen oder eine Elektrokatalyse unter Verwendung eines Kupferkomplexes zusammen mit TEMPO (TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) etablieren.^[18d,19a]

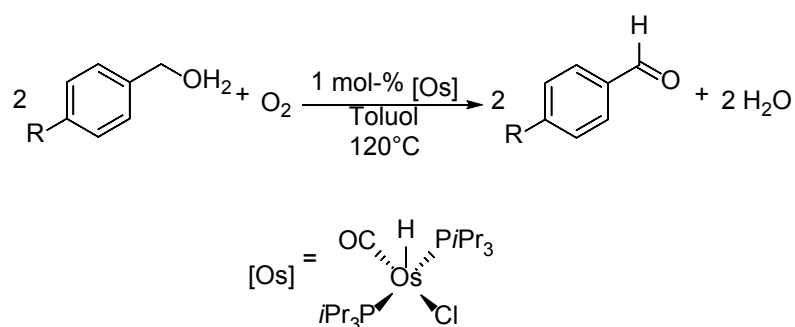


Abb. 8 Osmiumkatalysierte Oxidation von Alkoholen (R = OCH₃, H, Cl).^[4e]

Sowohl Rhodium als auch Iridium sind dafür bekannt, dass sie mit Disauerstoff Reaktionen eingehen und finden breite Anwendung als Wasserstofftransferkatalysatoren.^[1b] Iridiumkomplexe scheinen für die Oxidation von Alkoholen daher besonders geeignet. In den letzten Jahren wurden einige Systeme beschrieben, die als Katalysatoren in der Dehydrogenierung von Alkoholen erforscht wurden.^[20] So konnten Yamaguchi und Mitarbeiter mit Iridium-Cp*-Verbindungen wie dem Komplex $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{NCCH}_3)_2(\text{NHC})](\text{OTf})_2$ ($\text{NHC} = 1,3,4,5\text{-Tetramethylimidazol-2-yliden}$) als Katalysator für die Oxidation von primären und sekundären Alkoholen in Gegenwart einer Base TONs von bis zu 6640 erreichen (**Abb. 9**).^[20c-e] Als Opfersubstrat für die Aufnahme der Wasserstoffatome dient dabei das Lösungsmittel Aceton, welches zu *iso*-Propanol reduziert wird.^[20c-e]

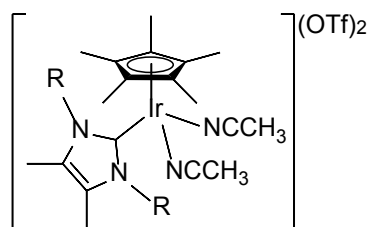


Abb. 9 Iridiumkatalysatoren für die Oxidation von primären und sekundären Alkoholen ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$).^[20e]

Unter Verwendung von $[\text{Ir}(\text{DTBC})(\text{triphos})]$ ($\text{DTBC} = 3,5\text{-Di-tert-Butylcatechol}$, $\text{triphos} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) und Disauerstoff wurde die katalytische Oxidation von 3,5-Di-*tert*-Butylcatechol mit hoher Chemoselektivität zu dem entsprechenden *ortho*-Benzochinon von Bianchini *et al.* erzielt.^[20a]

Übergangsmetallkomplexe finden ebenfalls Verwendung in der Oxygenierung von organischen Substraten. Für die Oxygenierung beziehungsweise Dihydroxylierung von Alkenen zu Diolen werden beispielsweise Osmium-, Mangan- und Rutheniumverbindungen eingesetzt, wobei Osmium eine besonders hohe Effizienz zeigt.^[4a] Während früher das Recycling des Metallkatalysators und die verwendeten stöchiometrischen Cooxidanzien ein Problem darstellten, bewegt sich die Forschung in den letzten Jahren in die Richtung der „grünen“ Chemie.^[4a] So gelang die asymmetrische Dihydroxylierung von α -Methylstyrol mit einem Osmiumkatalysator in Gegenwart von Seleniden und Luft.^[21] Der darin enthaltene Disauerstoff dient zusammen mit einem Sensibilisator und den Seleniden dem Reaktivieren des Katalysators.^[21] Auf dem Gebiet der asymmetrischen Oxygenierungsreaktionen sind

besonders die Errungenschaften von Sharpless und Mitarbeitern zu nennen.^[1a,4a,4d,22] Ihnen gelang die katalytische asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen durch *tert*-Butylhydroperoxid und den Titankatalysator $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$ in Gegenwart von \pm -Diethyltartrat (\pm -DET) und Molsieb.^[1a,22] Der chirale Hilfsligand \pm -DET ist dabei wichtig für die Enantioselektivität.^[1a,22] Alternativ können für die Synthese von Epoxiden auch Wolframverbindungen oder chirale Mangan-Salen-Komplexe mit Oxidationsmitteln, wie Natriumhypochlorid, Alkylperoxiden, Wasserstoffperoxid oder Disauerstoff, eingesetzt werden.^[4a,23] Mit der Verwendung von Disauerstoff als Oxygenierungsmittel und einem Ruthenium-Kupfer-System beschäftigten sich Torrell, Hamelin und Mitarbeiter.^[24] Eine Vielzahl von verschiedenen Substraten, darunter Cycloocten, Cyclohexen, Triphenylphosphan oder Thioether, lässt sich zu den entsprechenden Ketonen, Triphenylphosphanoxid beziehungsweise den Sulfoxiden umsetzen.^[24] Die Rutheniumeinheit dient dabei als Photosensibilisator und stellt die Übertragung von Elektronen auf das Kupfer sicher, wodurch die aktive Kupfer(I)-Spezies regeneriert wird.^[24] Ein ungewöhnliches Beispiel für die Mono-, Di- und Peroxygenierung von verschiedenen Substraten mit einer Ausgangsverbindung stellt der Rhodiumkomplex *trans*- $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ dar (**Abb. 10**).^[25] Unter Bestrahlung wird PEt_3 zu OPEt_3 oxygeniert, beide Sauerstoffatome werden im Fall von Tetrakis(dimethylamino)ethylen übertragen und 9,10-Dimethylantracen wird sogar in das Endoperoxid überführt.^[25]

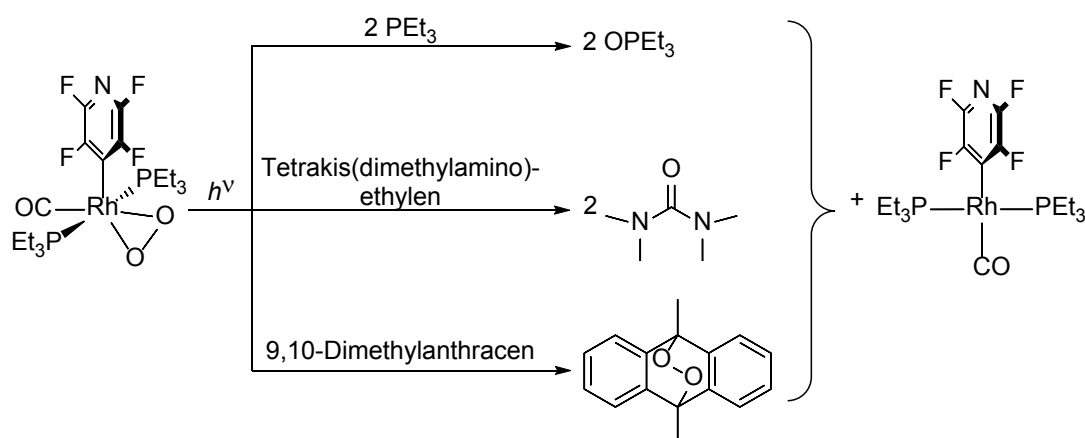


Abb. 10 Mono-, Di- und Peroxygenierungsreaktionen ausgehend von dem Komplexes *trans*- $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$.^[25]

Die Oxygenierung diverser Substrate ist ebenfalls am Iridium möglich. Im Vergleich zum Rhodium wird Iridium zum Teil eine geringere Effektivität beziehungsweise Reaktivität

bescheinigt.^[1b] Dies kann jedoch zum Vorteil genutzt werden für die essentielle Aufklärung von Mechanismen und die Untersuchung von Intermediaten, welche bei reaktiveren Systemen eventuell nicht zugänglich sind. So berichteten de Bruin und Gal *et al.* über die Bildung des Formylmethylkomplexes $[\text{Ir}(\kappa^4\text{-Me}_3\text{-tpa})(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H})]^{2+}$ ($\text{Me}_3\text{-tpa} = N,N,N\text{-Tri}\{(6\text{-methyl-2-pyridyl})\text{methyl}\}\text{amin}$) ausgehend von einem Iridium(II)-Ethenvorläuferkomplex und Disauerstoff.^[26] In der übergangsmetallvermittelten Oxygenierung von Alkenen könnte diese Spezies ein entscheidendes Intermediat darstellen. Eine Abspaltung des oxygenierten Substrates wurde nicht beschrieben. Dagegen führt die Reaktion der Iridiumkomplexe $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{L})]$ mit verschiedenen mehrzähligen Stickstoffliganden ($\text{L} = \{\text{PhNC}(\text{Me})\text{NPh}\}; \{\text{ArNC}(\text{NR}_2)\text{NAr}\}(\text{cod})]$ mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ und $\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) durch Zugabe von zusätzlichem COD zu dem Oxygenierungsprodukt 4-Cycloocten-1-on und einer teilweisen Rückgewinnung des Ausgangskomplexes.^[27] Dabei gelang der Nachweis von intermediären Alkenperoxidverbindungen $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{COD})(\text{L})]$, welche die gleichzeitige Koordination des Substrates und des Oxygenierungsmittels belegen.^[27]

Darüber hinaus gibt es diverse Beispiele, die sogar katalytische Reaktionsführungen beschreiben.^[1b,28] Unter anderem können mit Hilfe der Iridiumkomplexe $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{Cp}^*)(\text{L})]$ ($\text{L} = o\text{-Phenylpyridin}$ und weitere) Cyclooctan zu Cyclooctanon, cyclische Ether wie THF zu Lactonen oder *cis*-Decalin unter Retention zum Alkohol oxygeniert werden (**Abb. 11**).^[28d,28e]

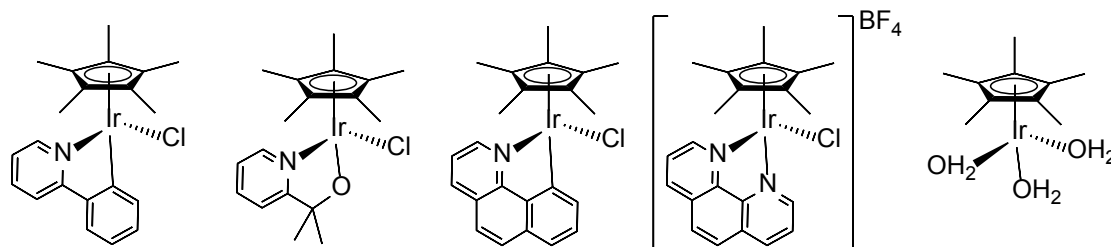


Abb. 11 Präkatalysatoren für die Oxygenierung verschiedener Substrate wie *cis*-Decalin.^[28d,28e]

Dabei wurden verschiedene Oxidationsmittel wie NaClO_4 , Oxone® oder auch $t\text{BuOOH}$, H_2O_2 und *meta*-Chlorperbenzoesäure untersucht.^[28d,28e] Die besten Ergebnisse wurden mit NaIO_4 erzielt.^[28e] Des Weiteren sind Oxygenierungsreaktionen mit Iridiumverbindungen unter der Verwendung von Disauerstoff möglich.^[28a-c] Die Umsetzung von Cycloocten zu Cyclooctanon in einer gemischten Disauerstoff-Diwasserstoff-Atmosphäre mit $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ beziehungsweise $[\text{Ir}(\text{Cl})_2(\text{H})(\text{COD})]_2$ als Katalysatorvorstufen wurde von James *et al.*

berichtet.^[28b] Da die Katalysatoren, wie in den meisten Fällen, nur eine Monooxygenaseaktivität aufweisen, ist Diwasserstoff nötig, um das zweite Sauerstoffatom in Form von Wasser abzufangen.^[28b]

Verschiedene Metall-Sauerstoff-Spezies, darunter Peroxido-, Hydroperoxido- und Oxidokomplexe, werden als Schlüsselintermediate in Oxidations- und Oxygenierungsreaktionen sowie der Reduktion von Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid und Wasser diskutiert.^[19b,23,25,28b,28c,29] Die Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Reaktivität dieser Verbindungen sind somit essentiell für das Verständnis dieser Reaktionen und die Verbesserung von Mechanismen und Katalysen, beziehungsweise industriellen Prozessen.^[1d,30]

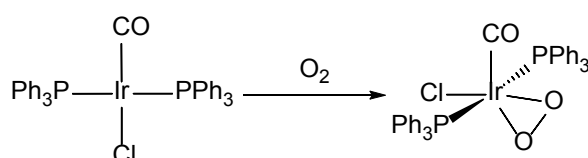


Abb. 12 Umsetzung von Vaskas-Komplex $trans\text{-}[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ mit Disauerstoff.^[31]

Der erste Iridiumperoxidokomplex $trans\text{-}[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ wurde 1963 von Vaska vorgestellt (**Abb. 12**).^[31] Es handelt sich zugleich um den ersten η^2 -Peroxidokomplex, welcher ausgehend von molekularem Sauerstoff dargestellt wurde.^[31] Seither wurde eine Vielzahl weiterer Iridiumperoxidverbindungen in der Literatur beschrieben.^[27a,27b,30,32] Der Peroxidoligand kann in diesen Komplexen sowohl reversibel als auch irreversibel gebunden werden. Dabei wird ein Zusammenhang mit der Elektronendichte am Metall vermutet und es wurde postuliert, dass elektronenreiche Metalle die Anbindung des Disauerstoffs und Ausbildung von Peroxidoliganden unterstützen.^[32g] Roper *et al.* untersuchten eine Reihe von Iridiumkomplexen der Form $[\text{Ir}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.^[32d] Sie fanden eine reversible Reaktion mit molekularem Sauerstoff für $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}, \text{NCO}, \text{O}_2\text{CCF}_3$ und eine irreversible Anbindung für $\text{X} = \text{I}, \text{SH}, \text{O}_2\text{CH}, \text{CCPh}$.^[32d] Ein Zusammenhang zwischen der Reversibilität der Sauerstoffanbindung und dem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand im Festkörper scheint jedoch nicht zu bestehen, wie Nolte und Mitarbeiter bei ihren Untersuchungen beobachteten.^[32e] Peroxidokomplexe sind für eine große Bandbreite von Iridiumverbindungen mit unterschiedlichen Ligandsystemen beschrieben worden. So ergibt die Reaktion der Pincer-Verbindungen $[\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_2\{\text{CH}_2\text{PtBu}_2\}_2)(\text{H})(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{Ph}, \text{H}, \text{CCPh}$) mit Disauerstoff unter

reduktiver Eliminierung von HX die Komplexe $[\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_3\{\text{CH}_2\text{PtBu}_2\}_2)(\text{O}_2)_n]$ ($n = 1, 2$) (**Abb. 13**). Die beiden Verbindungen liegen in einem Gleichgewicht vor.^[30] Der Bisperoxidokomplex, welcher die erste späte Übergangsmetallbisperoxidoverbindung darstellt, ist in der Lage, die Umsetzung von Triphenylphosphan zu dem entsprechenden Oxid zu katalysieren und reduziert den koordinierten Sauerstoff in Gegenwart von Diwasserstoff zu Wasser.^[30]

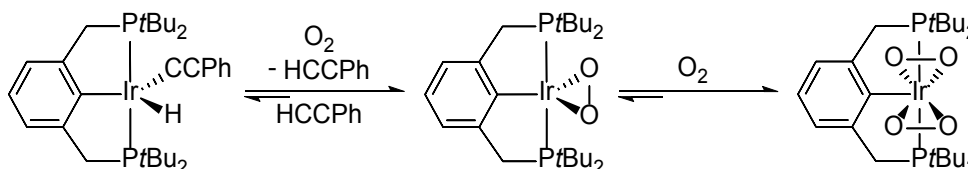


Abb. 13 Darstellung der Peroxidokomplexe $[\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_3\{\text{CH}_2\text{PtBu}_2\}_2)(\text{O}_2)_n]$ ($n = 1, 2$).^[30]

Die Definition der Metall-Sauerstoff-Einheit kann eine Herausforderung darstellen, wie an dem Beispiel des Iridiumcarbenkomplexes $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})_2(\text{IPr})_2]$ ($\text{IPr} = N,N'$ -bis(2,6-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden) deutlich wird, welcher mit Luft zu der Verbindung $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{O}_2)(\text{IPr})_2]$ umgesetzt wird.^[32n] Die Autoren formulieren das Produkt als einen Iridium(III)-Peroxidokomplex. Die Lage der Absorptionsbande der Sauerstoff-Sauerstoff-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 863 \text{ cm}^{-1}$) unterstützt diese Zuordnung.^[32n] Jedoch deutet der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand der Struktur im Festkörper (1.361 \AA) eher auf einen neutralen Disauerstoffliganden hin.^[32n] Weitere Analysen wären notwendig um eine fundierte Aussage treffen zu können. Dass die Sterik am Iridiumzentrum einen gewissen Einfluss auf die Reaktion mit Disauerstoff hat zeigen die Untersuchungen von Bianchini und Mitarbeitern.^[32g] Von den Iridium(I)-Komplexen $[\text{Ir}(o\text{-Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-CHNR})]\text{Y}$ ($\text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}, t\text{Bu}; \text{Y} = \text{BPh}_4, \text{PF}_6$) gehen diejenigen mit den Ethyl- und *iso*-Propylsubstituenten eine Reaktion mit Disauerstoff ein.^[32g] Im Fall des sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylliganden erfolgt jedoch keine Koordination von O_2 an die Iridiumverbindung.^[32g]

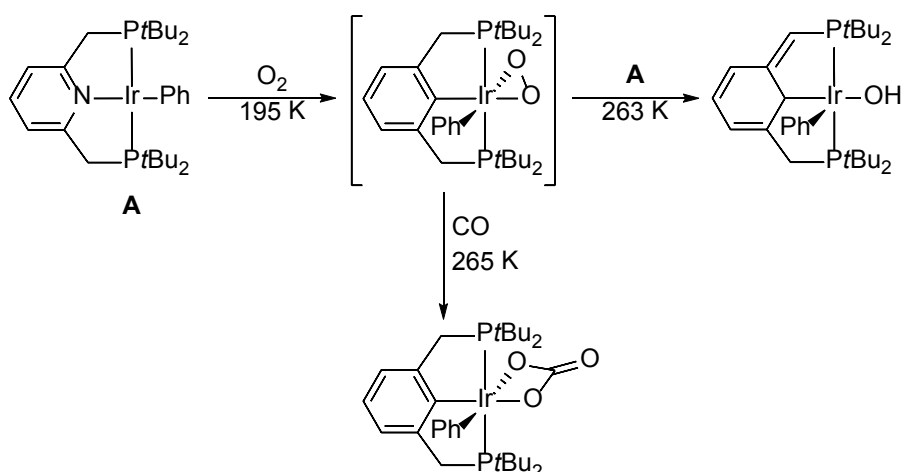


Abb. 14 Bildung und weitere Reaktion der postulierten, intermediären Peroxidoverbindung $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2)(\text{O}_2)]$.^[32p]

Feller und Milstein *et al.* beschrieben die Reaktion des Komplexes $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2)]$ mit Disauerstoff bei tiefen Temperaturen (**Abb. 14**).^[32p] Der resultierende postulierte Peroxidokomplex reagiert bei Erwärmen zu der Hydroxidoverbindung $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2)]$.^[32p] Der Pincerligand übt dabei einen kooperativen Effekt aus (**Abb. 14**).^[32p] Bei tiefen Temperaturen ist der Peroxidokomplex zur Oxygenierung von Kohlenstoffmonoxid in der Lage und es bildet sich der Carbonatokomplex $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\kappa^2\text{-(O,O)-OC(O)O})(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2)]$ (**Abb. 14**).^[32p]

1.2 Zielsetzung

Die vorliegende Dissertation hat zunächst die Synthese eines quadratisch-planaren Iridium(I)-Komplexes mit Tetrafluorpyridylligand zum Ziel, welcher darauf folgend auf seine Eignung zur Aktivierung und Bindung von Disauerstoff untersucht werden soll. Dabei wird die Synthese und umfassende Charakterisierung eines Iridiumperoxidokomplexes angestrebt.

Anschließend an die erfolgreiche Isolierung der Iridiumperoxidoverbindung soll der Schwerpunkt in der Untersuchung der Reaktivität des Iridiumkomplexes und der Aktivierung der metallgebundenen Sauerstoffeinheit liegen. In einleitenden Studien soll die Reaktivität gegenüber geeigneten Substraten wie Triphenylphosphan, Thioanisol oder verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen ergründet werden. Des Weiteren sollen verschiedene Wege zur Aktivierung der Peroxideinheit getestet werden. Denkbar ist dabei der Einsatz sowohl von Brønsted-, als auch von Lewissäuren. Der Nachweis und die Untersuchung von Zwischenstufen sowie die Aufklärung von Reaktionsmechanismen sind dabei von großem Interesse. Eine Rückgewinnung des eingesetzten Iridium(I)-Komplexes stellt ein weiteres wünschenswertes Ziel dieser Arbeit dar.

2 Synthese und Reaktivität von Iridiumtetrafluorpyridylkomplexen

2.1 Einleitung

Tetrafluorpyridylliganden stellen einen Vertreter der wichtigen Klasse der fluorierten Liganden in der Organometallchemie dar.^[29c,33] Die Einführung des Tetrafluorpyridylliganden kann zum Beispiel durch die Aktivierung einer Kohlenstoff-Fluor-Bindung am Metall erfolgen, wie am Rhodium beschrieben.^[33e] Ausgehend von Pentafluorpyridin und $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_n]$ ($n = 3, 4$) kann der quadratisch-planare Rhodium(I)-Komplex $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{PEt}_3)_3]$ erhalten werden (**Abb. 15**).^[33e] Im Fall des Iridiums ist der Zugang zu Tetrafluorpyridylkomplexen über die Kohlenstoff-Wasserstoff-Aktivierung am 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin durch den Komplex $[\text{Ir}(\text{H})_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ möglich.^[33f] Es entsteht der Dihydridokomplex *cis,trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$.^[33f] In beiden Beispielen findet die Reaktion am Kohlenstoffatom in *para*-Position zum Stickstoffatom der fluorierten Verbindung statt.^[33e,33f]

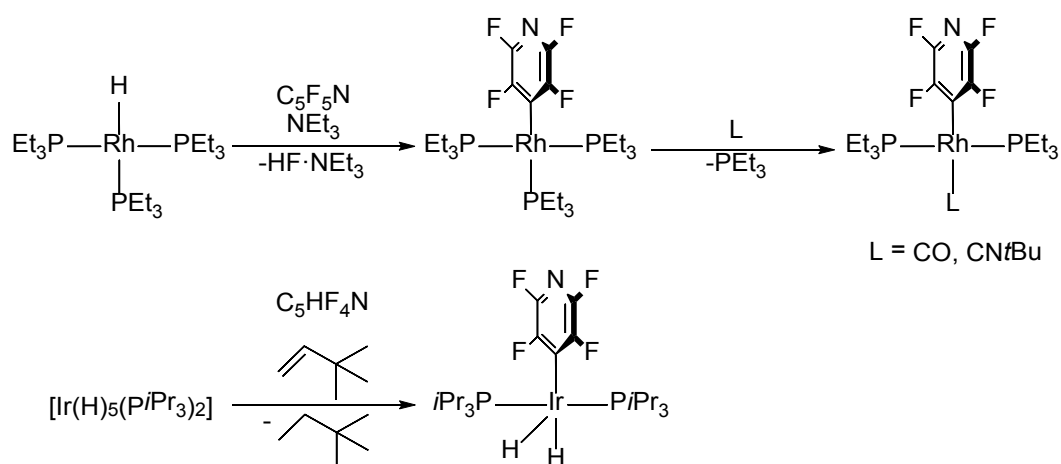


Abb. 15 Darstellung von Rhodium- und Iridiumtetrafluorpyridylkomplexen.^[33e,33f]

Wie für eine Vielzahl fluorierter anionischer Kohlenstoffliganden wird die ausgebildete Metall-Kohlenstoff-Bindung der Tetrafluorpyridylkomplexe als vergleichsweise stark und

relativ kinetisch inert angesehen, wodurch sich häufig deutlich veränderte Struktur- und Bindungsmotive sowie chemische Eigenschaften und Reaktivitäten ergeben.^[29c,33-34] Verbindungen mit fluorierten anionischen Kohlenstoffliganden weisen oft eine hohe Stabilität zum Beispiel gegenüber Insertionsreaktionen auf, besonders im Vergleich zu Komplexen mit analogen nicht-fluorierten anionischen Kohlenstoffliganden.^[33a,33b,33e,34] So kann für den Komplex $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{PET}_3)_3]$ weder die Insertion von CO noch von CNTBu in die Metall-Kohlenstoff-Bindung beobachtet werden.^[33e] Stattdessen werden durch Substitution eines Phosphans in der *trans*-Position zum Tetrafluorpyridylliganden die Komplexe *trans*- $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{L})(\text{PET}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CNTBu}$) gebildet, wie in **Abb. 15** gezeigt ist.^[33e] Für den Nickelkomplex $[\text{Ni}\{\kappa^2-(\text{C},\text{C})\text{-1-C}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_2\text{CF}_2\}(\text{PET}_3)_2]$ postulieren Bennett *et al.* in der Reaktion mit Luft zunächst die Bildung eines Nickel(O_2)-Komplexes.^[33b] Anschließend inseriert der Sauerstoff in die Metall-Kohlenstoff-Bindung zur nicht fluorierten Aryleinheit, die Nickel-Kohlenstoff-Bindung zur CF_2 -Einheit bleibt dabei intakt und wird nicht angegriffen.^[33b] Der Tetrafluorpyridylligand wird häufig als π -Akzeptorligand angesehen und scheint keine π -Donoreigenschaften aufzuweisen.^[29c,33d-f,35] Unter der Verwendung dieses Liganden gelangen auf Grund seines stabilisierenden Einflusses der Nachweis und die Isolierung einiger seltener und reaktiver Übergangsmetallverbindungen wie den Metallatrioxoborolanen *trans*- $[\text{Rh}\{\kappa^2-(\text{O},\text{O})\text{-OOB}(\text{R})\text{O}\}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CNTBu})(\text{PET}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{OH}$).^[33g] Als weiteres Beispiel sei die Isolierung der Hydro-, Silyl- und Methylperoxidintermediate *trans*- $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{OOR})(\text{X})(\text{PET}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3, \text{X} = \text{Cl}; \text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{OTf}$) genannt.^[29c]

2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.1 Darstellung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**)

Bei der Umsetzung des Iridium(I)-Ethenkomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(C₂H₄)(PiPr₃)₂] mit *tert*-Butylisonitril in Hexan wird unter gleichzeitiger Freisetzung von Ethen die Bildung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) beobachtet (**Abb. 16**). Der Komplex wird als intensiv-gelber Feststoff erhalten. Die Verbindung **1** löst sich gut in THF, Benzol und Toluol, sie löst sich schlecht in Hexan und ist inert gegenüber Wasser.

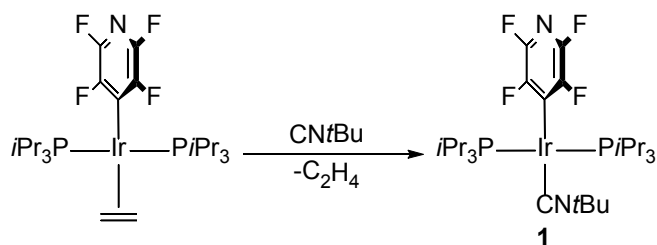


Abb. 16 Synthese von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**).

Der Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie eine Röntgenkristallstrukturanalyse, ESI-Massenspektrometrie und eine Elementaranalyse charakterisiert werden.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum für **1** zeigt ein Singulett bei $\delta = 34.6$ ppm für die Phosphoratome der zueinander *trans*-angeordneten Phosphanliganden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum können zwei Multiplettsignale bei $\delta = -105.3$ und -116.3 ppm in einem Integralverhältnis von 1:1 für die Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden beobachtet werden. Die *ortho*- und *meta*-Fluoratome sind somit jeweils chemisch und magnetisch äquivalent. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** weist Signale bei $\delta = 2.08$, 1.14 und 0.95 ppm in einem Integralverhältnis von 6:36:9 auf. Das Signal bei $\delta = 0.95$ ppm kann den Protonen der *tert*-Butylgruppe des Isonitrilliganden zugeordnet werden. Die Protonen der *iso*-Propyleinheiten rufen die Multiplettsignale bei $\delta = 2.08$ ppm für die CH-Gruppen und $\delta = 1.14$ ppm für die CH₃-Einheiten hervor, welche sich im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum zu einem Septett und einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz vereinfachen.

Im IR-Spektrum kann für den Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) eine starke Absorptionsbande für die CN-Streckschwingung des Isonitrilliganden bei $\tilde{\nu} = 2062 \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden. Diese liegt am unteren Ende des Wellenzahlenbereichs für CN-Streckschwingungen von Isonitrilliganden am Rhodium und Iridium, welcher ungefähr von $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 2330 \text{ cm}^{-1}$ reicht. Daher spricht die Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2062 \text{ cm}^{-1}$ für eine starke π -Rückbindung vom Zentralatom zum Liganden und ein eher elektronenreiches Iridiumatom. Dieser Wert ist somit charakteristisch für ein Iridiumatom in der Oxidationsstufe +I.^[36] Vergleichbare Wellenzahlen wurden unter anderem von Roper *et al.* für die Verbindung [Ir(Cl)(CNtBu)(CO)(PPh₃)₂] ($\tilde{\nu} = 2078 \text{ cm}^{-1}$) oder von der Gruppe vom Goldman und Hartwig für den Pincerkomplex [Ir{ η^3 -C₆H₃-2,6-(CH₂PtBu₂)₂}(CNtBu)] ($\tilde{\nu} = 2013 \text{ cm}^{-1}$) gefunden.^[36b,36c]

Mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie kann für **1** eine akkurate Masse für das Ion [M+H]⁺ mit dem erwarteten Isotopenmuster und einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 747.316$ bestimmt werden.

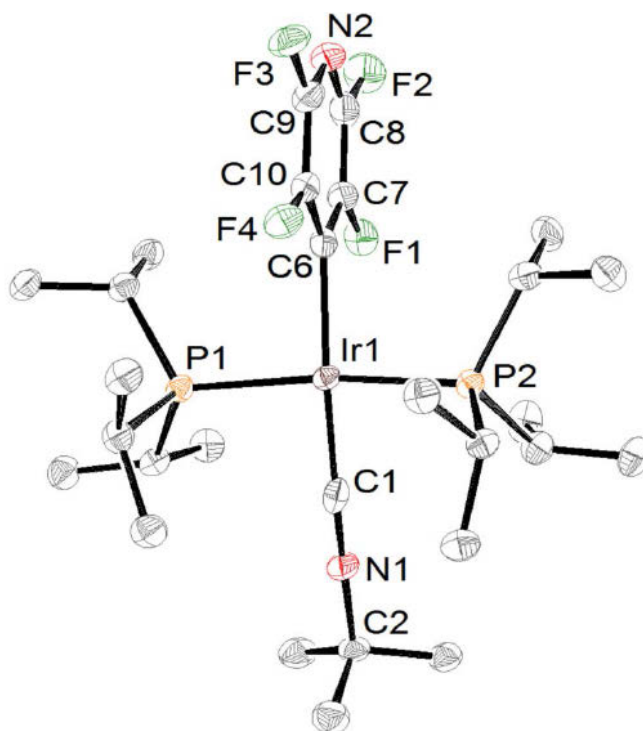


Abb. 17 Molekülstruktur von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) im Festkörper.

Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1** konnten durch Lagerung einer Hexanlösung erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in **Abb. 17** dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tab. 3** wiedergegeben. Der Iridium(I)-Komplex **1** zeigt eine verzerrt quadratisch-planare Anordnung der Liganden um das Iridiumatom ($P1-Ir1-P2 = 167.43(3)^\circ$, $C1-Ir1-C6 = 170.08(13)^\circ$). Die beiden Phosphan-Liganden befinden sich dabei in einer *trans*-Anordnung zueinander. Die Struktur im Festkörper bestätigt jeweils die Äquivalenz der *ortho*- und *meta*-Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden.

Tab. 3 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**).

Ir1-P1	2.3178(8)	P1-Ir1-P2	167.43(3)
Ir1-P2	2.3221(8)	P1-Ir1-C1	88.66(10)
Ir1-C1	1.891(4)	P1-Ir1-C6	93.46(9)
Ir1-C6	2.095(3)	P2-Ir1-C1	87.33(10)
C1-N1	1.183(5)	P2-Ir1-C6	92.53(9)
		C1-Ir1-C6	170.08(13)
		Ir1-C1-N1	175.3(3)

Um zu untersuchen, ob der Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) für Reaktionen mit Oxidationsmittel, wie zum Beispiel mit Disauerstoff, zugänglich ist, wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm einer THF-Lösung zeigt ein reversibles Redoxereignis mit einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 0.651$ V (vs. Fc⁺/Fc⁰; $E_{1/2} = 0.670$ V vs. Fc/Fc⁺, 500 mV/s).^[37] Rauchfuss *et al.* beobachten für den Iridiumkomplex [IrCp⁺(tBA^FPh)] (mit H₂tBA^FPh = 2-(2-Trifluoromethyl)anilino-4,6-di-*tert*-butylphenol) zwei separate aufeinanderfolgende Redoxereignisse bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = 0.050$ und 0.355 V (vs Fc/Fc⁺).^[38] Die Gruppe um Tilset detektierte ebenfalls zwei Redoxereignisse für [IrCp⁺(CH₃)₂(PPh₃)], eine reversible Oxidation bei $E_{1/2} = 0.035$ V (vs Fc/Fc⁺) sowie ein irreversibles Redoxereignis bei einem Potential von $E = 0.54$ V (vs

Fc/Fc⁺).^[39] Im Falle des Iridiumkomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) liefert eine Quantifizierung, durchgeführt mit Decamethylferrocen als Standard, einen Hinweis darauf, dass insgesamt zwei Elektronen übertragen werden.

2.2.2 Darstellung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**)

Der Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) reagiert in Lösung mit molekularem Sauerstoff. Es findet ein langsamer Farbwechsel von intensiv-gelb zu hellem grüngelb statt. Nach 16 h kann die quantitative Bildung des Komplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) verzeichnet werden (**Abb. 18**). Analog zu der Ausgangsverbindung **1** ist der Komplex inert gegenüber Wasser, löst sich gut in THF, Benzol und Toluol, mäßig in Acetonitril und Dichlormethan und schlecht in Hexan. Die isotopologe Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2b**) kann erhalten werden, indem **1** mit ¹⁸O₂ umgesetzt wird.

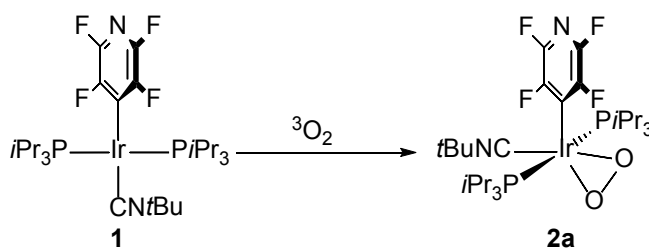


Abb. 18 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) mit O₂ zu *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**).

Die Zusammensetzung und Struktur von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) konnte sowohl mittels NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie als auch ESI-Massenspektrometrie, einer Elementaranalyse und einer Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt werden.

Für die *trans*-ständigen Phosphoratome der PiPr₃-Liganden von **2a** kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 0.9$ ppm erhalten werden. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -103.1$, -103.5 , -109.6 und -118.1 ppm zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum vier Multiplettsignale in THF-d₈ in einem Integralverhältnis von 1:1:1:1. Es ist somit eine eingeschränkte Rotation des Tetrafluorpyridylliganden um die Iridium-Kohlenstoff-Achse

gegeben.^[29c,29d,33f-h,40] Im ^{19}F -NMR-Spektrum in C_6D_6 können drei Multiplettsignale bei $\delta = -99.8$, -107.0 und -116.6 ppm in einem Integralverhältnis von 2:1:1 beobachtet werden, was auf eine Überlagerung der ersten beiden Multiplettsignale hindeutet. Im ^1H -NMR-Spektrum erzeugen die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppe ein Singulett bei $\delta = 1.55$ ppm. Bei $\delta = 2.32$, 1.31 und 1.25 ppm werden die Signale für die *iso*-Propylsubstituenten der Phosphanliganden detektiert. Sie liegen in einem Integralverhältnis von 1:3:3 vor. Mit Hilfe des $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums werden die Multiplettsignale zu einem Septett ($\delta = 2.32$ ppm) sowie zwei Dubletts bei $\delta = 1.31$ und 1.25 ppm vereinfacht und für die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante kann ein Wert von 7.2 Hz bestimmt werden.

Das IR-Spektrum von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2a**) zeigt eine Schwingungsbande für die CN-Streckschwingung des CN*t*Bu-Liganden bei $\tilde{\nu} = 2124\text{ cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei $\tilde{\nu} = 2076\text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zu dem Iridium(I)-Komplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**, $\tilde{\nu} = 2062\text{ cm}^{-1}$) ist die Absorptionsbande zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies spricht dafür, dass bei **2a** die Elektronendichte am Iridium geringer ist, wodurch die Rückbindung vom Metall zum Liganden geschwächt wird. Somit ist die Lage der Bande ein Hinweis auf die Bildung eines Iridium(III)-Komplexes.^[41] Beispielfhaft kann der Komplex $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})_2\{\text{ArN}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{NAr}\}(\text{CN}t\text{Bu})]$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) genannt werden, der eine Absorptionsbande für die CN-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2142\text{ cm}^{-1}$ aufweist.^[41e] Das Auftreten von Schultern oder zusätzlichen Banden für Isonitrilliganden ist ein in der Literatur bekanntes Phänomen.^[14b,32o,41e,42] Als Ursache dafür kann eine Kopplung der CN-Streckschwingung mit anderen Schwingungen im Komplex angenommen werden.

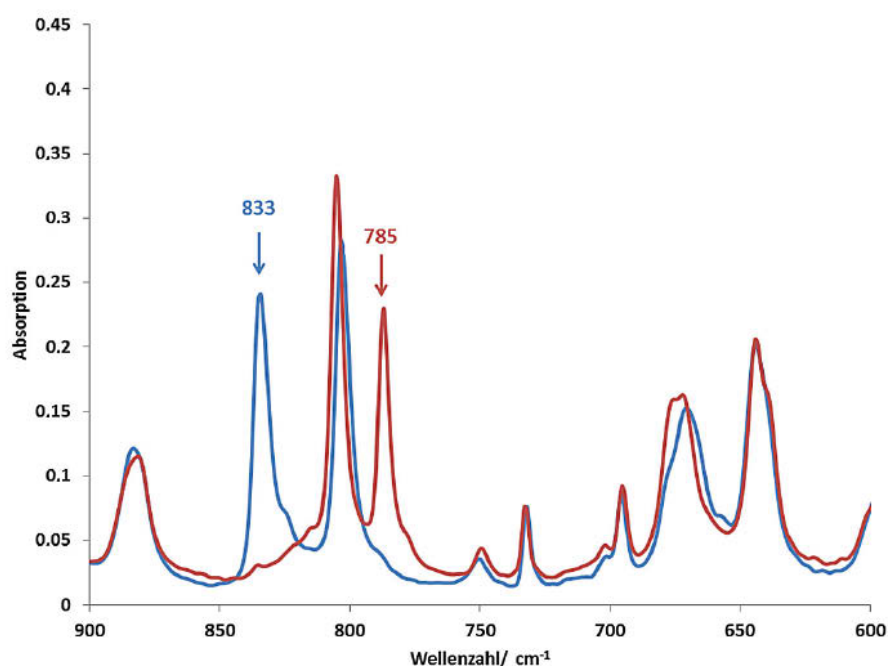


Abb. 19 Ausschnitt aus den IR-Spektren von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, blau) und *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2b**, rot).

Für **2a** kann zudem eine Absorptionsbande mittlerer Intensität bei $\tilde{\nu} = 833 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden (**Abb. 19**), welche der Streckschwingung des O₂-Liganden zugeordnet wird. Für die isotoopenmarkierte Verbindung **2b** verschiebt sich diese Bande zu $\tilde{\nu} = 785 \text{ cm}^{-1}$. Sowohl die Lage der Banden als auch die Verschiebung um $\Delta\tilde{\nu} = 48 \text{ cm}^{-1}$ ist charakteristisch für η^2 -gebundene Peroxidoliganden.^[14b,27,31,32c,32d,32f,41e,42b,42f] Komplexe mit *side-on* gebundenen (neutralen) O₂-Liganden weisen Absorptionsbanden bei höheren Wellenzahlen auf.^[13,14b,16-17,17d] Ähnliche Absorptionsbanden konnten unter anderem von Rohde *et al.* für das Alkenperoxidintermediate [Ir{ κ^2 -(*N,N*)-PhNC(CH₃)NPh}(COD)(O₂)] ($\tilde{\nu} = 860, 843 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden.^[27c] Im Raman-Spektrum von Komplex **2b** kann bei $\tilde{\nu} = 460 \text{ cm}^{-1}$ eine schwache Absorptionsbande für eine Iridium-Sauerstoff-Streckschwingung detektiert werden, welche für **2a** von anderen Resonanzen überdeckt ist (**Abb. 20**).^[27,32f,41e,42f] Die Schwingungsbande der O-O-Streckschwingung liegt für **2b** bei $\tilde{\nu} = 788 \text{ cm}^{-1}$, für **2a** kann keine eindeutige Bande zugeordnet werden. Diese Beobachtung wird durch DFT-Berechnungen gestützt, welche eine entsprechende Bande mit sehr schwacher Intensität voraussagen.

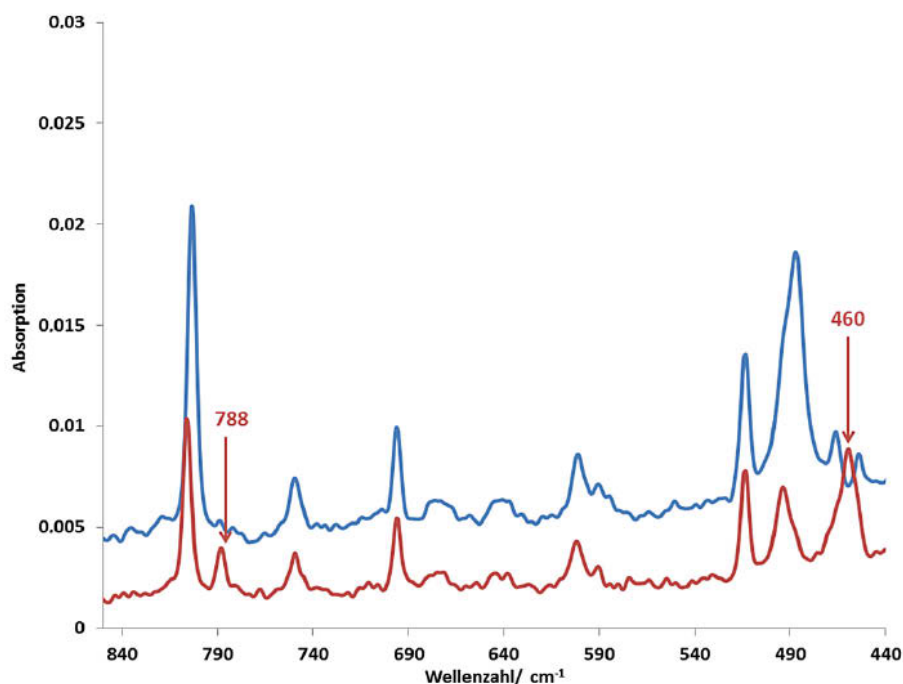


Abb. 20 Ausschnitt aus den Raman-Spektren von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN^tBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, blau) und *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CN^tBu)(PiPr₃)₂] (**2b**, rot).

Die akkuraten Massen von **2a** ($m/z = 779.305$, [M+H]⁺) und **2b** ($m/z = 783.315$, [M+H]⁺) werden mit Hilfe hochauflösender ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen. Sie zeigen das erwartete Isotopenmuster.

Durch Lagerung einer Hexanlösung des Iridiumperoxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN^tBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) bei Raumtemperatur können für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P bca*. In **Abb. 21** ist die Molekülstruktur im Festkörper abgebildet, in **Tab. 4** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

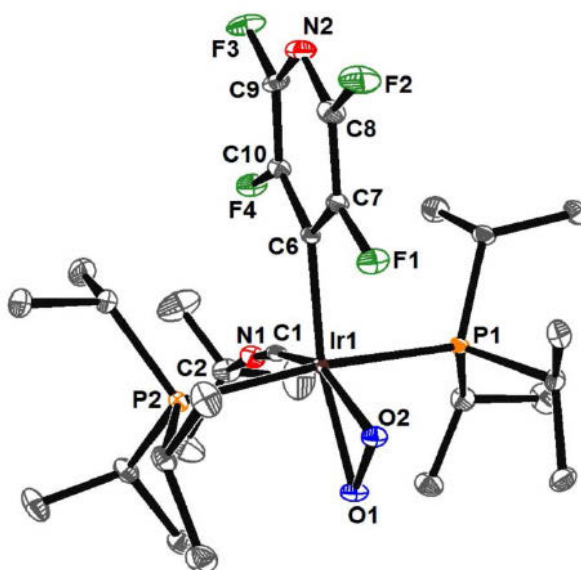


Abb. 21 Molekülstruktur von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Wird der Peroxidoligand als zweizähliger Ligand angesehen, zeigt sich eine stark verzerrt oktaedrische Umgebung des Iridiumatoms in Verbindung **2a**. Die Ir1-O2-Bindungslänge (Ir1-O2 = 2.0301(14) Å) ist etwas verkürzt im Vergleich zu Ir1-O1 (Ir1-O1 = 2.0508(14) Å). Das liegt vermutlich in dem *trans* zum Sauerstoffatom angeordneten Isonitrilliganden begründet, welcher einen π -Akzeptorligand darstellt und *push-pull*-Wechselwirkungen ermöglicht.^[43] Beide Ir-O-Abstände sind vergleichbar mit denen bekannter Peroxidokomplexe, so zum Beispiel mit dem von Mayer und Goldberg *et al.* beschriebenen Bisperoxidokomplex [Ir(O₂)₂(tBuPCP)] (tBuPCP = η^3 -C₆H₃-2,6-(CH₂PtBu₂)₂, Ir1-O1 = 2.008(10) Å, Ir1-O2 = 2.040(9) Å) oder dem Komplex [Ir(O₂)(Ph₂PCH₂PPh₂)₂][ClO₄] von der Gruppe um Nolte (Ir1-O1 = 2.057(9) Å, Ir1-O2 = 2.048(9) Å).^[30,32b,32e,32g,32m,32o,42f] Der O1-O2-Bindungsabstand beträgt 1.472(2) Å und liegt somit in einem für Peroxidoverbindungen typischen Bereich.^[16,30,32b,32e,32g,32m,32o,42f] Beispielsweise zeigt der Iridiumkomplex [Ir(O₂)(PMe₃)₄]Cl eine O-O-Bindungslänge von 1.475(3) Å (beziehungsweise 1.481(5) Å).^[32m] Außerdem zeigt der Wert eine gute Übereinstimmung mit dem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand in H₂O₂ (O-O = 1.461(3) Å).^[16,44]

Tab. 4 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von
trans-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**).

Ir1-O1	2.0508(14)	O1-Ir1-O2	42.29(6)
Ir1-O2	2.0301(14)	O1-Ir1-C1	111.70(7)
O1-O2	1.472(2)	O1-Ir1-C6	150.95(7)
Ir1-P1	2.3839(5)	O2-Ir1-C1	153.99(7)
Ir1-P2	2.3745(5)	O2-Ir1-C6	108.66(7)
Ir1-C1	1.920(2)	P1-Ir1-P2	173.970(18)
Ir1-C6	2.083(2)	P1-Ir1-C1	89.90(6)
C1-N1	1.161(3)	P1-Ir1-C6	92.70(6)
		P2-Ir1-C1	89.72(6)
		P2-Ir1-C6	93.32(6)
		C1-Ir1-C6	97.34(8)
		Ir1-C1-N1	171.42(18)

Damit wird die anhand der IR-Daten getroffene Annahme gestützt, dass es sich bei dem O₂-Liganden um einen η^2 -gebundenen Peroxidoliganden handelt. M{O₂}-Addukte mit *side-on* gebundenen Disauerstoffliganden weisen dagegen Bindungslängen von 1.24 bis 1.39 Å auf.^[16-17] Die Ir1-C1-Bindungslänge in **2a** ist mit 1.920(2) Å länger als in dem Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**, 1.891(4) Å). Zusätzlich zu den IR-spektroskopischen Daten deutet dies auf ein Iridium(III)-Atom und damit eine schwächere Rückbindung vom Metall zum *tert*-Butylisonitrilliganden in **2a** aufgrund der verringerten Elektronendichte hin.

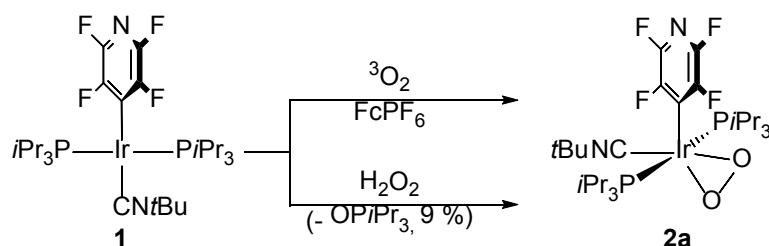


Abb. 22 Alternative Syntheserouten für die Darstellung von $\text{trans-[Ir(4-C}_5\text{F}_4\text{N)(O}_2\text{)(CNtBu)(PiPr}_3\text{)}_2]$ (**2a**).

In Kapitel 2.2.1 wurde bereits beschrieben, dass $\text{trans-[Ir(4-C}_5\text{F}_4\text{N)(CNtBu)(PiPr}_3\text{)}_2]$ (**1**) elektrochemisch oxidiert werden kann. Umsetzungen mit den Ein-Elektronen-Oxidationsmitteln AgPF_6 und $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ zeigen, dass der Iridium(I)-Komplex ebenfalls chemisch oxidiert werden kann. Möglicherweise führt die Reaktion zu hochreaktiven Iridium(II)-Verbindungen. Es konnten jedoch keine definierten Komplexe isoliert werden, da die gebildeten Verbindungen Zersetzungsreaktionen mit dem Lösungsmittel oder vorhandenen Opfersubstraten eingehen. So konnten unter anderem Hinweise für eine Aktivierung der Phosphor-Fluor-Bindung des Hexafluorphosphatanions und die damit einhergehende Bildung von Iridiumfluoridospezies erhalten werden. In beiden Fällen konnte jedoch die Bildung des reduzierten Reagenzes, das heißt von elementarem Silber beziehungsweise $[\text{FeCp}_2]$, beobachtet werden. Wird dagegen direkt nach Zugabe einer stöchiometrischen Menge von $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ zu einer Benzollösung von $\text{trans-[Ir(4-C}_5\text{F}_4\text{N)(CNtBu)(PiPr}_3\text{)}_2]$ (**1**) Disauerstoff durch die Reaktionslösung geleitet, kann schon nach wenigen Minuten die vollständige Bildung des Iridiumperoxidokomplexes $\text{trans-[Ir(4-C}_5\text{F}_4\text{N)(O}_2\text{)(CNtBu)(PiPr}_3\text{)}_2]$ (**2a**) beobachtet werden (**Abb. 22**). In Gegenwart einer katalytischen Menge des Oxidationsmittels $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ (10 mol-%) beträgt die Reaktionszeit vier Stunden. Die Reaktion von Iridiumkomplexen mit Oxidationsmitteln wurde in der Literatur mehrfach geschildert.^[38-39,45] In Umsetzungen mit $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ wird in der Literatur oft die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel beschrieben. Wird für die Reaktion von **1** mit $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ und O_2 Dichlormethan statt Benzol als Lösungsmittel eingesetzt, kann lediglich eine rötliche Verfärbung der Lösung und eine Niederschlagsbildung beobachtet werden. Anzunehmen ist, dass es hier zu einer Zersetzung des Ferroceniumkations mit Disauerstoff kommt, wobei unter anderem Fe_2O_3 entsteht, wie von Zotti *et al.* beschrieben.^[46]

Für die Umsetzung von $\text{trans-[Ir(4-C}_5\text{F}_4\text{N)(CNtBu)(PiPr}_3\text{)}_2]$ (**1**) mit O_2 in Gegenwart von $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ geht ein möglicher Mechanismus davon aus, dass die Reaktion redoxkatalysiert abläuft, wie in **Abb. 23** dargestellt ist. Dabei würde das Ferroceniumkation als Initiator

wirken und Iridium(I) zu Iridium(II) oxidieren. Die Iridium(II)-Spezies **A** könnte dann mit Disauerstoff reagieren und einen Iridium(IV)-Peroxy- oder Iridium(III)-Superoxy-Komplex **B** bilden. Dieser würde mit einem weiteren Äquivalent der Iridium(I)-Ausgangsverbindung **1** den Iridium(III)-Peroxykomplex **2a** als Produkt bilden. Außerdem würde erneut eine Iridium(II)-Spezies **A** gebildet werden, wodurch der katalytische Kreislauf geschlossen wird.

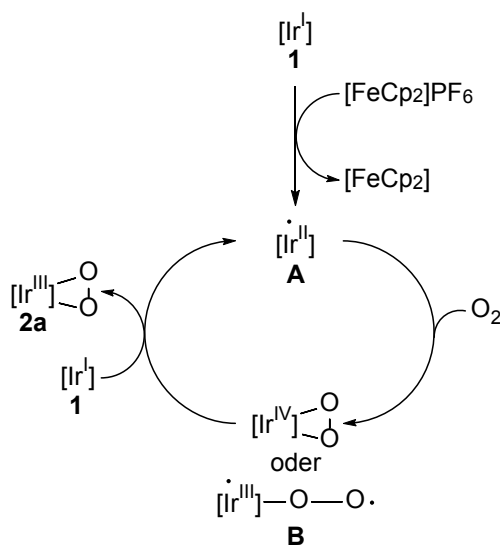


Abb. 23 Mechanismus der Redoxkatalyse.

Aus der Redoxkatalyse kann somit ein Hinweis darauf erhalten werden, wie die normalerweise spinverbotene Reaktion von Iridium(I)-Komplexen, bei welchen sich das Iridiumatom im Singulettzustand befindet, mit Triplett-Sauerstoff ermöglicht wird.^[26b] Womöglich findet auch in Abwesenheit eines Initiators beziehungsweise Katalysators wie $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ im ersten Schritt die Übertragung eines Elektrons vom Zentralmetall statt, wobei ein Iridium(II)-Komplex gebildet wird. Im Anschluss könnte diese Spezies mit dem O_2 -Radikal weiterreagieren.

Die Oxidation von Iridiumkomplexen und die daraus entstehenden oxidierten Spezies spielen eine wichtige Rolle in Oxygenierungsreaktionen.^[26b] Dabei kann die Oxidation allgemein am Zentralmetall oder am Liganden stattfinden. De Bruin und Gal *et al.* beobachteten, wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt, in diesem Zusammenhang die Oxygenierung eines metallgebundenen Ethens mit Disauerstoff für den Iridium(II)-Komplex $[\text{Ir}(\kappa^4\text{-Me}_3\text{-tpa})(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2+}$ ($\text{Me}_3\text{-tpa}$ = *N,N,N*-Tri{(6-methyl-2-pyridyl)methyl}amin) zu der Verbindung $[\text{Ir}(\kappa^4\text{-Me}_3\text{-$

tpa)(CH₃C(O)H)]²⁺.^[26a] Der Iridium(II)-Komplex wird durch Oxidation mit [FeCp₂]PF₆ erhalten.^[26a] Bei der Reaktion von [Ir(κ⁴-Me₃-tpa)(C₂H₄)]²⁺ mit Disauerstoff werden verschiedene radikalische Intermediate während der Reaktion diskutiert.^[45b] Die Bildung einer Iridium(II)-Spezies ist essentiell für die Reaktivität. Der analoge Iridium(I)-Ethenkomplex reagiert mit molekularem Sauerstoff zu der Iridium(III)-Ethenperoxidoverbindung [Ir(O₂)(κ³-Me₃-tpa)(C₂H₄)]⁺, ohne Oxygenierung des metallgebundenen Olefins.^[26a] Außerdem konnten Tejel, de Bruin und Mitarbeiter zeigen, dass die Ein-Elektronen-Oxidation des bpa-Liganden von K[Ir(bpa-2H)(COD)] (bpa = (C₅NH₄)CH₂NHCH₂(C₅NH₄)) einen entscheidenden Schritt in der Oxygenierung des metallgebundenen bpa mit Disauerstoff darstellt.^[45a]

Der Iridiumperoxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) ist noch über eine weitere Syntheseroute zugänglich. Wird die Iridium(I)-Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) mit einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung versetzt, kann nach vier Tagen bei 50°C ein vollständiger Umsatz von **1** beobachtet werden (**Abb. 22**). Neben **2a** wird zu geringen Anteilen OPiPr₃ (9 %) gebildet. Die Bildung von OPiPr₃ als Nebenprodukt ist nicht unerwartet, da die Oxygenierung von Phosphanliganden unter Abspaltung der resultierenden Oxide bei der Reaktion von H₂O₂ mit Phosphankomplexen in der Literatur zuvor beschrieben wurde.^[47]

Ausgehend von dem eingesetzten Substrat H₂O₂ sind neben dem Peroxidokomplex **2a**, H₂ oder H₂O als mögliche Reaktionsprodukte denkbar. Gegen die Bildung von Diwasserstoff spricht, dass während der Reaktion keine Gasentwicklung beobachtet wurde. Darüber hinaus konnte im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung kein Diwasserstoff detektiert werden. Hochtemperatur-NMR-Experimente bei 50°C zeigen zudem keine Induktionsperiode bei Verfolgen der Reaktion. Dies spricht gegen eine Zersetzung des H₂O₂ zu H₂ und O₂ im ersten Schritt und eine anschließende Bildung des Peroxidokomplexes **2a** aus **1** und O₂. Für die Bildung von H₂O spricht, dass zwei Äquivalente Wasserstoffperoxid für eine vollständige Reaktion nötig sind. Ein eindeutiger Nachweis des gebildeten Wassers ist nicht möglich, da Wasserstoffperoxid als wässrige Lösung eingesetzt wurde. Die Verwendung eines Tetramethylsilan-Standards legt jedoch eine Zunahme des Integrals von Wasser (bezogen auf das Integral des Standards) im ¹H-NMR-Spektrum nahe. Somit wird H₂O als wahrscheinlichstes Produkt auf der Substratseite angenommen.

Im ersten Schritt der Reaktion von **1** mit Wasserstoffperoxid könnte eine Aktivierung der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung erfolgen, woraus eine [Ir(H)(OOH)]-Spezies entstehen würde. Zum Beispiel ist die oxidative Addition von H₂O am Iridium bei

trans-[Ir(4-C₅F₄N)(C₂H₄)(PiPr₃)₂] bekannt.^[48] Die Reaktion führt unter Abspaltung von Ethen zu dem Iridiumhydridhydroxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)(OH)(PiPr₃)₂].^[48] Im nächsten Schritt verläuft die Umsetzung von **1** mit H₂O₂ möglicherweise über eine reduktive Eliminierung von Wasser und die Bildung eines Oxidokomplexes [Ir=O]. Derartige Verbindungen sind bekannt, allerdings sehr selten und instabil für elektronenreiche Übergangsmetallkomplexe.^[47a,49] Jedoch wurde die Bildung von Oxidokomplexen durch Reaktion von Eisenverbindungen mit Wasserstoffperoxid beschrieben.^[49b,49i] NMR-spektroskopisch konnten bei der Reaktion von **1** mit H₂O₂ keine Reaktionsintermediate nachgewiesen werden.

2.2.3 Erste Untersuchungen zur Reaktivität von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**)

Nach der erfolgreichen Synthese des Iridiumperoxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) wurden einleitende Studien zur allgemeinen Reaktivität und Stabilität der Sauerstoffeinheit am Iridium durchgeführt.

Der Komplex **2a** ist über mehrere Wochen in Lösung stabil und auch eine Lagerung des Feststoffs unter dynamischem Vakuum für mehrere Stunden führt nicht zu einer Abspaltung des Peroxidoliganden und Rückbildung der Iridium(I)-Ausgangsverbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**).

Wird eine Lösung von **2a** für zwölf Tage auf 50°C erwärmt, können im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum neue Signale mit geringer Intensität beobachtet werden. Es werden Spuren von **1** (δ = 34.6 ppm) nachgewiesen. Ein Signal bei δ = 35.9 ppm konnte nicht zugeordnet werden. Des Weiteren wird die Bildung von [Ir(4-C₅F₄N){κ²-(P,C)-CH₂CH(CH₃)PiPr₂}(H)(CNtBu)(PiPr₃)] postuliert. Dieser Verbindung werden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die zwei Dubletts bei δ = 48.1 und 24.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von ²J_{P,P} = 295 Hz und im ¹H-NMR-Spektrum das Multiplettsignal im charakteristischen Bereich für metallgebundene Wasserstoffatome bei δ = -12.24 ppm zugeordnet. Die Aktivierung einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung der *iso*-Propylgruppe an Iridium(I)-Komplexen ist bekannt.^[40] Die Verbindung [Ir(4-C₅F₄N){κ²-(P,C)-CH₂CH(CH₃)PiPr₂}(H)(NH₃)(PiPr₃)] zeigt vergleichbare NMR-Daten (³¹P{¹H}-NMR: δ = 10.9, -28.1 ppm mit ²J_{P,P} = 336 Hz, ¹H-NMR: δ = -21.21 ppm).^[40] Es kann angenommen

werden, dass beim Erwärmen von **2a** ebenfalls eine C-H-Aktivierung am Phosphanliganden stattgefunden hat.

Bei einer Temperatur von 90°C zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach vier Tagen OPiPr_3 , $\text{trans-}[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**1**) und $\text{trans-}[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) in einem Integralverhältnis von 6:5:1.

Für erste Reaktivitätsstudien wurde überprüft, ob eine Oxygenierung von luftstabilen Substraten mit Hilfe von **2a** möglich ist. Dazu wurde der Komplex zunächst mit Thioanisol oder PPh_3 umgesetzt. Auch bei einer Temperatur bis 90°C konnte NMR-spektroskopisch oder GC-massenspektrometrisch keine Reaktion von **2a** gegenüber Thioanisol nachgewiesen werden. Der Komplex **2a** zeigt bei Raumtemperatur gegenüber PPh_3 keine Reaktivität. Bei einer Umsetzung bei 90°C werden Spuren des Oxygenierungsproduktes OPPh_3 mittel GC-Massenspektrometrie detektiert. Jedoch zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen die keinen Produkten zugeordnet werden können. Demzufolge tritt während der Reaktion eine unselektive Zersetzung auf.

Weiterhin wurde die Reaktivität des Peroxidokomplexes **2a** gegenüber ausgewählten ungesättigten Verbindungen untersucht. Weder für Norbornen noch für COE konnten bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen oxygenierte Spezies im GC-Massenspektrum gefunden werden. Auch COD zeigt bei Raumtemperatur keine Bildung von Oxygenierungsprodukten. Bei Erwärmen konnten Spuren von Cyclooctanon detektiert werden. Jedoch ist die Reaktion nicht reproduzierbar und eine unselektive Zersetzung von $\text{trans-}[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) tritt ein. Das Alkin Diphenylacetylen lässt sich weder bei Raumtemperatur noch bei 50°C durch **2a** oxygenieren. Kohlenstoffdioxid als ein Beispiel einer ungesättigten Verbindung mit Heteroatomen reagiert ebenfalls nicht.

Die Reduktion von Disauerstoff zu Wasserstoffperoxid oder Wasser, insbesondere die direkte Umsetzung mit elementarem Diwasserstoff, ist im Hinblick auf die Anwendung in technischen Prozessen wie zum Beispiel Brennstoffzellen von Interesse.^[50] Aus diesem Grund wurde untersucht, ob die Verbindung **2a** mit Wasserstoffquellen reagiert und so H_2O_2 , H_2O oder Hydroxidokomplexe gebildet werden können. Der Peroxidokomplex **2a** zeigt keine Reaktivität gegenüber H_2 oder $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$. Nach zwei Tagen kann NMR-spektroskopisch lediglich die Zersetzung des Amin-Boran-Addukts festgestellt werden, während **2a** unverändert in der Reaktionslösung vorliegt. Auch die Hydridquelle NaBH_4 geht keine Reaktion mit dem Iridiumkomplex ein.

2.3 Resümee

In diesem Kapitel wurde die Synthese der Iridium(I)-Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) sowie dessen anschließende Umsetzung mit verschiedenen Sauerstoffquellen zu dem Peroxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) vorgestellt. Die Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) stellt somit einen geeigneten Vorläufer für die selektive Darstellung eines Übergangsmetallperoxidokomplexes dar.

Der Komplex **2a** wurde auf seine Verwendung als Oxygenierungsmittel ausgewählter Substrate untersucht. Eine ausreichende Reaktivität gegenüber PPh₃, Thioanisol, Alkenen (unter anderem COE) oder Diwasserstoff konnte in der Umsetzung mit dem Iridiumperoxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) jedoch nicht beobachtet werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass für eine Übertragung der Sauerstoffatome des Komplexes **2a** auf ein Substrat eine externe Aktivierung der Peroxideinheit notwendig ist. Da es sich bei dem Iridiumkomplex um eine elektronenreiche Übergangsmetallverbindung handelt, erscheint die Verwendung von Säuren oder Elektrophilen aussichtsreich.

3 Reaktivität eines Iridiumperoxidokomplexes gegenüber Brønstedsäuren

3.1 Einleitung

Die Ergebnisse aus Kapitel 2 legen nahe, dass eine Erhöhung der Reaktivität des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) durch eine Aktivierung der metallgebundenen Sauerstoffeinheit der nächste logische Schritt für die Übertragung auf ein Substrat oder die Bildung von Wasserstoffperoxid wäre. Auch in der Literatur wird diskutiert, dass der Peroxidoligand an (späten) Übergangsmetallen nukleophile Eigenschaften besitzt.^[1b,29c,29d,29i,33g,33h,51] Daher wird der M(η^2 -O₂)-Einheit keine ausreichende Reaktivität, zum Beispiel in der Oxygenierung von Kohlenwasserstoffen, bescheinigt.^[51] So konnte bereits in der Vergangenheit gezeigt werden, dass zum Beispiel die Peroxidoeinheit des analogen Rhodiumperoxidokomplexes *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PEt₃)₂] nukleophil reagiert.^[29c,29d,33g,33h] Mögliche Ansätze zur Aktivierung von M(η^2 -O₂)-Komplexen können über eine Verbrückung der Sauerstoffeinheit zwischen zwei Metallzentren oder eine Protonierung des Peroxidoliganden erfolgen. Ein Beispiel für die Verbrückung zwischen zwei Metallzentren ist der Rhodiumkomplex $[\{\text{Rh}(\text{PhBP}_3)\}_2(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-O}_2)_2]$ (PhBP₃ = Tris(methyldiphenylphosphan)phenylborate) von Tejel und Mitarbeitern.^[29i] Durch die Umsetzung dessen mit HBF₄ konnte fortführend ein seltenes verbrückendes Hydroperoxido-Strukturmotiv erhalten werden.^[29i] Für die Protonierung von Übergangsmetallperoxidokomplexen haben sich Brønstedsäuren wie HCl, HBF₄, CH₃COOH oder C₆H₅COOH bewährt.^[6,29c,29d,29g-1,41f,52] Ferner können Protonendonoren wie Acetylaceton, Amine, Cyclopentadien, Phenole und Methanol eingesetzt werden.^[29e,29f,51,52k,53] Durch Protonieren des Rhodiumperoxidokomplexes [Rh(O₂)(dppe)]BF₄ (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) mit Cyclopentadien konnten beispielsweise Morvillo und Bressan eine Oxygenierung von Triphenylphosphan ermöglichen.^[51,53b] Die Manganverbindung [Mn(O₂)(TCM)] (TCM = 1,4,8,11-*N*-Tetramethyltetraazacyclotetradecan) ist durch den Zusatz der Brønstedsäure HClO₄ in der Lage, *para*-substituierte Thioanisolderivate zu den entsprechenden Sulfoxiden zu oxygenieren, zeigt jedoch keine Reaktivität gegenüber Cyclohexadien.^[29h] Die resultierende Manganspezies konnte nicht identifiziert werden.^[29h] In einigen Fällen wurde zwar die Aktivierung eines Übergangsmetallperoxidokomplexes durch eine Protonierung erzielt, eine Oxygenierung

beziehungsweise Oxidation von ausgewählten Olefinen und Ketonen wird jedoch äußerst selten beobachtet.^[6,29f,29h] Die Oxygenierung beziehungsweise Oxidation von Olefinen bleibt somit eine Herausforderung für die säurevermittelte Reaktion mit Übergangsmetallperoxidokomplexen.

Neben der Verwendung von Disauerstoff als Oxidations- und Oxygenierungsmittel ist auch die Synthese von Wasserstoffperoxid ausgehend von Disauerstoff mit Hilfe von Brønstedsäuren von hohem Interesse.^[52b,52e,52f,54] Wasserstoffperoxid stellt in der Industrie ein wichtiges Reagenz, unter anderem als Oxidationsmittel, dar.^[52b,52e,52f,54] Bianchi *et al.* gelang die Synthese von Wasserstoffperoxid ausgehend von Kohlenmonoxid, Disauerstoff und Wasser in Gegenwart eines Palladiumkomplexes und einer Brønstedsäure.^[52e,52f,54] Durch den Einsatz von Neo- oder Bathocuproin als Liganden und CF₃COOH beziehungsweise C₇F₁₅COOH als eingesetzte Säure konnten *Turnover Numbers* (TONs) von über 500 erreicht werden.^[52e,52f,54]

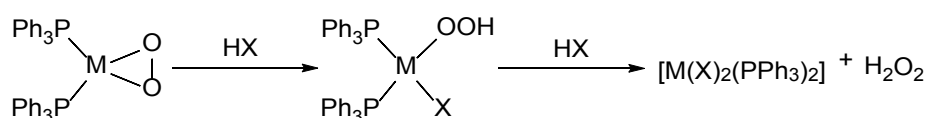


Abb. 24 Aktivierung der Peroxidokomplexe $[\text{M}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit den Brønstedsäuren HX ($\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}, \text{CH}_2\text{ClCOO}$) unter Bildung von H_2O_2 .^[52k]

Muto und Kamiya beobachteten die Freisetzung von Wasserstoffperoxid ausgehend von den Verbindungen $[\text{M}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) und verschiedenen Carbonsäuren HX ($\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}, \text{CH}_2\text{ClCOO}$).^[52k] Die postulierte Reaktionssequenz ist in **Abb. 24** dargestellt.^[52k]

Bei der Umsetzung von Peroxidokomplexen mit Brønstedsäuren oder Protonendonoren kann häufig die Bildung von Hydroperoxidverbindungen beobachtet werden (zum Beispiel **Abb. 24** Mitte).^[6,29c-f,29h,29i,51-52,52d,52g,52k,53] Solche Verbindungen werden oftmals auch durch die Insertion von Disauerstoff in Metall-Hydrid-Bindungen erhalten.^[29g,52d] Hydroperoxidokomplexe werden vielfach als bedeutende Intermediate in diversen chemischen Reaktionen diskutiert.^[29c,29e,29g,29h,52a,52b,52d,52g,53c,55] So spielen sie vermutlich Schlüsselrollen in der katalytischen Oxidation von Olefinen oder der palladiumvermittelten Oxidation von Alkoholen.^[29c,29e,52d,52g,55] In biologischen Systemen wie dem Cytochrom P450 oder im Rahmen der Vier-Elektronen-vier-Protonen-Sauerstoff-Reduktionsreaktion von

Disauerstoff zu Wasser werden MOOH-Verbindungen als wichtige Zwischenstufen genannt.^[29c,29g,29h,52a,53c]

In einige Fällen konnte das Vorhandensein von Hydroperoxidokomplexen nur postuliert werden. Zum Teil gelang jedoch bereits die Charakterisierung und teilweise sogar die Isolierung solcher Verbindungen. Unter anderem konnten Stahl und Mitarbeiter den Hydroperoxidokomplex *trans*-[Pd(IMes)₂(OOH)(CH₃COO)] (IMes = *N,N'*-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden) isolieren und charakterisieren, welcher ausgehend von dem Peroxidovorläuferkomplex durch Protonierung mit Essigsäure zugänglich ist (**Abb. 25**).^[52g]

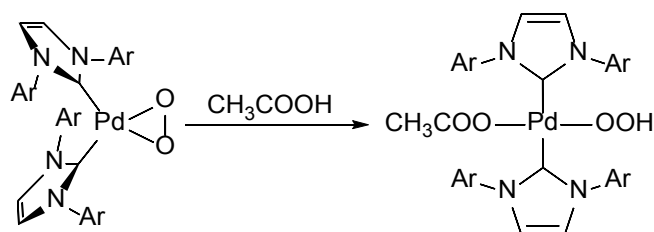


Abb. 25 Darstellung des Hydroperoxidokomplexes

trans- [Pd(IMes)₂(OOH)(CH₃COO)] (Ar = 2,4,6-Trimethylphenyl).^[52g]

Während für Rhodium, Palladium und Platin entsprechende Aktivierungen von Peroxidokomplexen durch Umsetzung mit Brønstedtsäuren beschrieben wurden, sind äquivalente Reaktionen an Iridiumperoxidokomplexen so gut wie nicht bekannt. Jedoch konnten Nocera und Mitarbeiter durch Protonierung der metallgebundenen Sauerstoffeinheit von [Ir₂(Cl)₂(O₂)(CN*t*Bu){MeN(PR₂)₂}] (R = OCH₂CF₃) mit HCl einen Hydroperoxidokomplex synthetisieren.^[32o]

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit HCl

Für die Aktivierung der Peroxidoereinheit des Komplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) wurde als erstes Testreagenz HCl als starke Brønsted-Säure (pK_s in Wasser = -7) ausgewählt.^[56] Der Komplex **2a** reagiert mit einer 1 M Diethylether-Lösung von HCl unter Bildung von Wasserstoffperoxid innerhalb von 30 Minuten zu der Verbindung *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**3**) (**Abb. 26**). Die Entstehung von H₂O₂ kann dabei in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

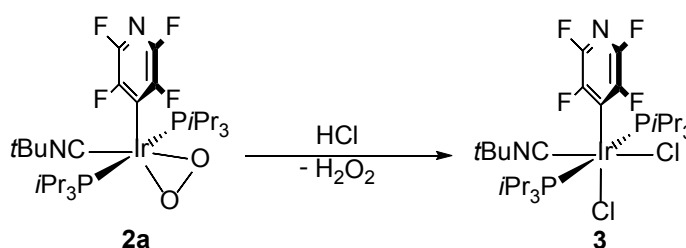


Abb. 26 Synthese von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**3**) ausgehend von HCl.

Die Zusammensetzung und Struktur von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**3**) wurden anhand von NMR- und IR-Spektroskopie sowie einer akkuraten Masse bestimmt.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **3** kann ein Signal bei $\delta = -9.5$ ppm detektiert werden. Es wird den zueinander *trans*-ständigen Phosphoratomen der Phosphanliganden zugeordnet. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt für die Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden Multiplettsignale bei $\delta = -97.8, -99.9, -110.8$ und -112.6 ppm in einem Integralverhältnis von 1:1:1:1. Das Auftreten von vier Signalen deutet auf eine eingeschränkte Rotation des fluorierten Liganden um die Iridium-Kohlenstoff-Achse hin. Im ¹H-NMR-Spektrum kann bei $\delta = 1.02$ ppm für die Protonen der *tert*-Butylgruppe des Isonitrilliganden ein Singulett beobachtet werden. Die Multiplettsignale bei $\delta = 2.99, 1.17$ und 0.92 ppm lassen sich den Protonen der *iso*-Propylsubstituenten zuordnen und weisen ein Integralverhältnis von 1:3:3 für die CH- und

die beiden CH₃-Gruppen auf. Im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum vereinfachen sich die Signale zu einem Septett (δ = 2.99 ppm) und zwei Dubletts (δ = 1.17, 0.92 ppm).

Das IR-Spektrum des Dichloridokomplexes **3** weist für die CN-Streckschwingung des CNtBu-Liganden eine starke Absorptionsbande bei $\tilde{\nu}$ = 2219 cm⁻¹ mit einer Schulter bei $\tilde{\nu}$ = 2171 cm⁻¹ auf. Dem Iridiumzentralatom kann somit eine Oxidationsstufe von +(III) zugeordnet werden.^[41] Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, wurde das Auftreten einer Schulter oder auch einer zweiten schwachen Bande für Isonitrilliganden in der Literatur mehrfach beschrieben.^[14b,32o,41e,42]

Für *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**) kann bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z = 781.277 die akkurate Masse für das Ion [M-Cl]⁺ nachgewiesen werden. Das Signal gibt die erwartete Isotopenzusammensetzung wieder.

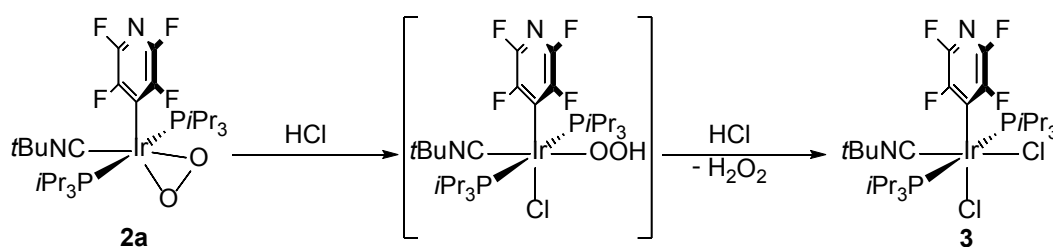


Abb. 27 Postulierter Reaktionspfad zur Bildung des Iridiumdichloridokomplexes **3** durch Reaktion von **2a** mit HCl.

Für die Reaktion des Iridiumkomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit HCl wird der in **Abb. 27** dargestellte Mechanismus vorgeschlagen. Im ersten Schritt der Reaktion erfolgt höchstwahrscheinlich eine Protonierung und somit Öffnung der Peroxideinheit. Die frei werdende Koordinationsstelle wird von dem Chlorid-Anion der Säure besetzt, sodass als mögliches Intermediat *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OOH)(CNtBu)(PiPr₃)₂] entstehen würde (**Abb. 27**, Mitte). Durch den Angriff eines zweiten Äquivalents der Säure an dem Chloridohydroperoxidokomplex würde Wasserstoffperoxid abgespalten, das Chloridion erneut am Iridium koordinieren und der Dichloridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**) entstehen (**Abb. 27**). Für den analogen Rhodiumkomplex *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PEt₃)₂] konnten bereits Hinweise für einen vergleichbaren Mechanismus der Reaktion des Peroxidokomplexes mit Brønstedtsäuren HX (zum Beispiel X = Cl, OTf) erhalten werden.^[29c,29d,52b] So konnte für die

Umsetzung von *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PEt₃)₂] mit HCl die Zwischenstufe *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(Cl)(OOH)(CNtBu)(PEt₃)₂] NMR-spektroskopisch und mit Hilfe einer Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden.^[29c] Diese ist jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil. Im Fall der Reaktion von *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PEt₃)₂] mit Trifluorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin kann ein Hydroperoxidintermediat abgefangen werden.^[29c] Die Verbindung *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(OOH)(C₅H₅N)(CNtBu)(PEt₃)₂] ist in Lösung stabil, zersetzt sich allerdings unter Abspaltung von Pyridin im Vakuum. Im Gegensatz dazu ist das Methyl-substituierte Äquivalent *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(OOCH₃)(C₅H₅N)(CNtBu)(PEt₃)₂] auch als Feststoff und unter reduziertem Druck stabil.^[29c] Nocera *et al.* konnten ebenfalls die Bildung einer Chloridohydroperoxidoverbindung für die Umsetzung von einem dinuklearen Iridiumperoxidokomplex mit HCl beobachten.^[32o] Der Komplex [Ir₂(Cl)₃(OOH)(CNtBu){MeN(PR₂)₂}] (R = OCH₂CF₃) ist als Feststoff stabil und stellt den ersten strukturell charakterisierten Iridiumhydroperoxidokomplex dar.^[32o]

3.2.2 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Trifluoressigsäure und Essigsäure

Sowohl Trifluoressigsäure als auch Essigsäure stellen wie HCl Brønstedsäuren dar und somit potentielle Substrate für die Aktivierung der Sauerstoffeinheit des Peroxidokomplexes **2a**. Für die Reaktion von **2a** mit Trifluoressigsäure wird der Bis(trifluoracetato)komplex *cis*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CNtBu)(H₂O)(PiPr₃)] (**4**) als Produkt isoliert (**Abb. 28**). Ein Phosphanligand ist dabei durch ein koordiniertes Wassermolekül ersetzt.

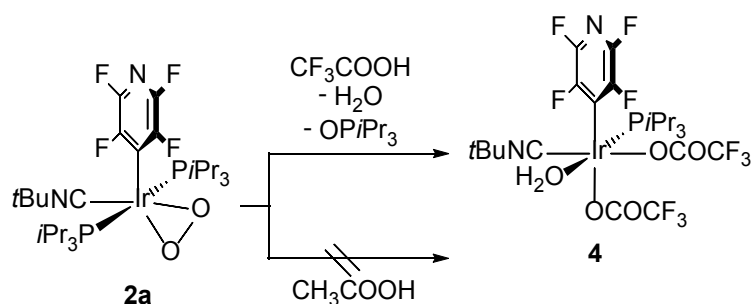


Abb. 28 Reaktivität von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) gegenüber Trifluoressigsäure und Essigsäure.

Bei der Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Essigsäure kann keine Bildung eines neuen Komplexes beobachtet werden. In den NMR-Spektren ist lediglich eine leichte Verschiebung der Eduktsignale sichtbar, sodass von einer Wechselwirkung zwischen der Säure und der Peroxidoeinheit, jedoch keiner Reaktion ausgegangen werden kann (**Abb. 28**). Nach Entfernen des Solvens unter reduziertem Druck und erneutem Lösen wird der Ausgangskomplex **2a** zurückerhalten.

Vergleicht man die beiden Säuren anhand ihrer pK_s-Werte in Wasser, so stellt Trifluoressigsäure (pK_s = 0.23) eine stärkere Säure dar als Essigsäure (pK_s = 4.76).^[57] Zusammen mit HCl kann eine Reaktivitätsabstufung der verwendeten Säuren beobachtet werden.^{[52], [52k]} Die Iridiumverbindung **2a** reagiert schneller mit HCl als mit Trifluoressigsäure und im Fall von Essigsäure findet nur eine Wechselwirkung der Säure mit der metallgebundenen Sauerstoffeinheit statt, aber keine Protonierung der selbigen. Ein Zusammenhang zwischen der Reaktivität der Säuren gegenüber dem Iridiumperoxidokomplex **2a** und der Säurestärke scheint somit zu bestehen. Im Gegensatz dazu reagiert der Rhodiumkomplex *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PEt₃)₂] unter Abspaltung von Wasserstoffperoxid mit allen drei Säuren und es werden die analogen Rhodium(III)-Komplexe des Typs *cis,trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(X)₂(CNtBu)(PEt₃)₂] (X = Cl, OCOCF₃, OCOCH₃) gebildet.^{[29c], [52a]}

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von *cis*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CNtBu)(H₂O)(PiPr₃)] (**4**) zeigt ein Singulett bei δ = 10.0 ppm für das Phosphoratom des PiPr₃-Liganden. Im ¹⁹F-NMR werden sechs Signale bei einer chemischen Verschiebung von δ = -75.2, -75.5, -96.0, -96.9, -120.7 und -127.2 ppm detektiert. Die Signale liegen in einem Integralverhältnis von 3:3:1:1:1:1 vor. Somit können die beiden Singuletts bei δ = -75.2 und -75.5 ppm den CF₃-Gruppen der Trifluoracetatoliganden zugeordnet werden, während die verbleibenden vier Multiplettsignale den Fluoratomen des Tetrafluorpyridylliganden zugewiesen werden. Dies spricht dafür, dass die beiden OCOCF₃-Gruppen *cis* zueinander angeordnet sind. Für die Protonen des Aqualiganden kann ein breites Singulett im ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 9.09 ppm beobachtet werden.

Das IR-Spektrum von *cis*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CNtBu)(H₂O)(PiPr₃)] (**4**) weist eine starke Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu}$ = 2212 cm⁻¹ für die Streckschwingung des CNtBu-Liganden auf. Die Bande lässt auf Iridium in der Oxidationsstufe +(III) schließen.^[41] Für die Carbonylschwingung der beiden η¹-koordinierten Trifluoracetato-Gruppen werden zwei starke Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu}$ = 1718 und 1672 cm⁻¹ beobachtet.^[58] Für den Aqualiganden ist keine eindeutige Zuordnung einer Absorptionsbande möglich. Vermutlich

wird die Bande durch das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen stark verbreitert.

Im Negativ-Modus der hochauflösenden ESI-Massenspektrometrie kann eine akkurate Masse für das Ion $[M-H]^-$ mit $m/z = 829.145$ und dem erwarteten Isotopenmuster detektiert werden.

Geeignete Einkristalle von *cis*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{H}_2\text{O})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ (**4**) für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Verdampfen einer C_6D_6 -Lösung bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die ermittelte Struktur im Festkörper ist in **Abb. 29** dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tab. 5** zusammengefasst.

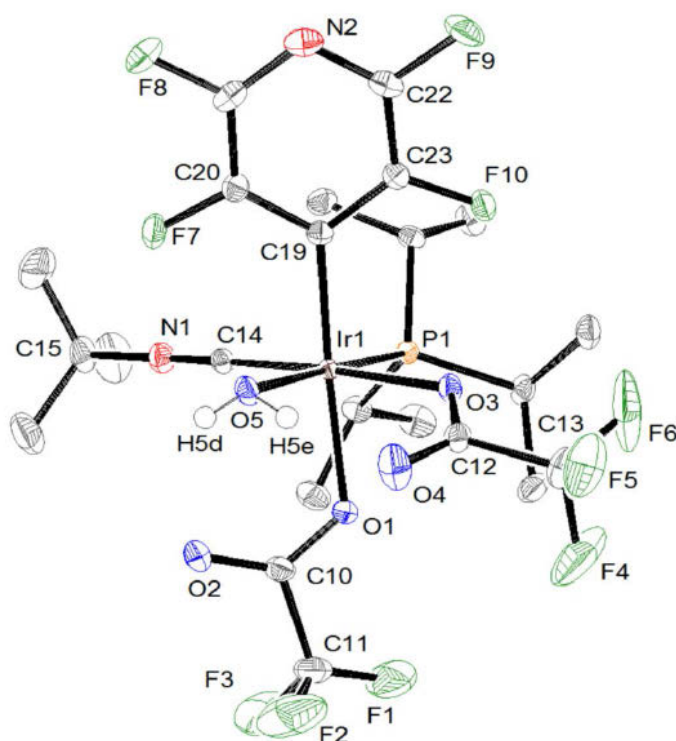


Abb. 29 Molekülstruktur von *cis*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{H}_2\text{O})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ (**4**) im Festkörper. Auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

Tab. 5 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von
cis-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CNtBu)(H₂O)(PiPr₃)] (**4**).

Ir1-O1	2.1027(18)	O1-Ir1-O3	87.12(8)
Ir1-O3	2.1081(18)	O1-Ir1-O5	88.59(7)
Ir1-O5	2.1587(19)	O1-Ir1-C19	167.83(9)
Ir1-P1	2.1352(6)	O1-Ir1-P1	90.09(5)
Ir1-C14	1.910(3)	O3-Ir1-C14	176.53(8)
Ir1-C19	2.042(2)	O3-Ir1-P1	92.97(5)
O1-C10	1.268(3)	O3-Ir1-O5	87.12(8)
C10-O2	1.216(3)	O5-Ir1-P1	178.57(5)
O3-C12	1.264(3)	C14-Ir1-C19	91.86(10)
C12-O4	1.223(3)	P1-Ir1-C14	87.79(8)
O5-Hd	0.75(4)	Ir1-C14-N1	178.7(2)
O5-He	0.73(4)	O1-C10-O2	130.1(3)
C14-N1	1.146(4)	O3-C12-O4	130.4(3)
		H5d-O5-H5e	110(4)

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Iridiumatom besitzt eine verzerrt-oktaedrische Koordinationsumgebung. Für die beiden η^1 -koordinierten Trifluoracetatoliganden wird die *cis*-Anordnung bestätigt. Die Ir1-O1 und Ir1-O3 Bindungsabstände (2.1027(18) und 2.1081(18) Å) sind mit Literaturwerten vergleichbar.^[59] Der Aqualigand befindet sich in *trans*-Stellung zu dem Phosphanliganden, wodurch die beiden OCOCF₃-Einheiten jeweils *trans* zu dem Isonitril- beziehungsweise Tetrafluorpyridylliganden angeordnet sind. Die Ir1-O5-Bindungslänge beträgt 2.1587(19) Å. Andere Iridiumaquakomplexe wie die Verbindung [Ir(Cp*)(CF₃COO)₂(H₂O)] von Chang *et al.* weisen vergleichbare Werte auf (Ir-O = 2.157(4) Å).^[59-60] Auf der Differenz-Elektronendichtekarte konnten Restelektronendichten lokalisiert werden, die den beiden

Wasserstoffatomen des H₂O-Liganden zugeordnet und frei verfeinert wurden. Der O4-O5-Abstand ist mit 2.564 Å kürzer als die Summe der van der Waals-Radien.^[59b,61] Zusammen mit einem O4-H5e-Abstand von 1.762 Å ist dies ein Hinweis auf das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Aqua- und einem der beiden Trifluoracetatoliganden. Für Wasserstoffbrückenbindungen werden typischerweise Sauerstoff-Wasserstoff-Abstände von 1.5 bis 2.2 Å angegeben.^[62]

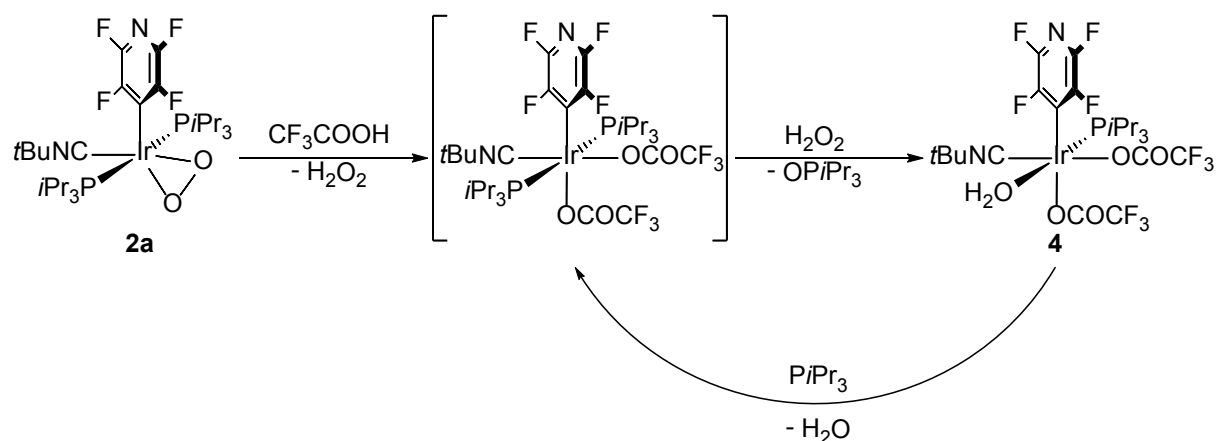


Abb. 30 Stufenweise Bildung und Umwandlung des Trifluoracetatokomplexes **4**.

Folgend soll die postulierte Reaktionssequenz für die Umsetzung des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Trifluoressigsäure diskutiert werden (**Abb. 30**). Auch hier ist anzunehmen, dass die Reaktion mit der Brønstedsäure zunächst über einen Hydroperoxidokomplex der Form *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)(OOH)(CNtBu)(PiPr₃)₂] verläuft. Dieser würde mit einem weiteren Äquivalent Trifluoressigsäure den Iridium(III)-Komplex *cis*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CNtBu)(H₂O)(PiPr₃)] (**4**) bilden. Im Gegensatz zu der Umsetzung von **2a** mit HCl wird hier jedoch zusätzlich die Abspaltung eines Phosphanliganden und die Koordination eines H₂O-Moleküls beobachtet. Wie in **Abb. 30** dargestellt, ist das ursprüngliche Produkt der Reaktion vermutlich der Komplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂]. Dieser könnte mit dem gebildeten Wasserstoffperoxid unter Oxygenierung eines Phosphans, Abspaltung des Phosphanoxids und Koordination des entstandenen Wassers zu **4** weiterreagieren. Die entstehende Verbindung wird dabei durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem OCOCF₃- und dem H₂O-Liganden stabilisiert. Bei einem Versuch im NMR-Maßstab konnten während der Reaktion weitere Spezies beobachtet werden, welche nicht identifiziert werden konnten.

Wird PiPr_3 der Reaktionslösung von Komplex **4** zugesetzt, kann eine neue Hauptverbindung detektiert werden. Dabei handelt es sich vermutlich um die Bisphosphanverbindung *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**Abb. 30**). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Singulett bei $\delta = 7.9$ ppm. Im ^{19}F -NMR werden zwei neue Singulett für die Trifluoroacetatgruppen bei $\delta = -75.1$ und -75.2 ppm detektiert. Die Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden können den Multiplettsignalen bei $\delta = -96.8$, -97.6 , -119.7 und -127.3 ppm zugewiesen werden.

3.2.3 Umsetzung von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) mit Ameisensäure

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass der Iridiumperoxidokomplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) nicht mit Diwasserstoff reagiert. Eine Aktivierung der metallgebundenen Sauerstoffeinheit mit Brønstedtsäuren ist jedoch möglich. Aus diesem Grund stellt Ameisensäure ein interessantes Substrat dar. HCOOH kann nicht nur als Brønsted-Säure betrachtet werden ($\text{p}K_s$ in Wasser = 3.75),^[57] sondern findet ebenfalls Anwendung als Diwasserstoffquelle.^[63] Die Umsetzung von **2a** mit Ameisensäure bei tiefen Temperaturen führt nach Erwärmen auf Raumtemperatur zu dem Carbonatokomplex *trans*- $[\text{Ir}\{\kappa^2-(\text{O},\text{O})\text{-OC}(\text{O})\text{O}\}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**5a**) als Hauptprodukt (**Abb. 31**). In vergleichbarer Weise kann ausgehend von dem ^{18}O -markierten Peroxidokomplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(^{18}\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2b**) die isotopologe Verbindung *trans*- $[\text{Ir}\{\eta^2\text{-CO}(^{18}\text{O})_2\}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**5b**) synthetisiert werden. Als Nebenprodukte werden jeweils das Phosphanoxid OPiPr_3 sowie die Dihydridokomplexe *trans,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**6a**) und *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**8a**) identifiziert (**Abb. 31**). Sowohl **6a** als auch **8a** können über unabhängige Syntheserouten dargestellt werden. Zusätzlich wird während der Reaktion eine Gasentwicklung beobachtet. Dabei handelt es sich um Diwasserstoff. Durch wiederholten Austausch der Atmosphäre kann ein Teil des entstehenden H_2 entfernt und die Bildung der Nebenprodukte reduziert werden. Des Weiteren wird durch eine Reaktionsführung bei -80°C die Selektivität der Umsetzung erhöht.

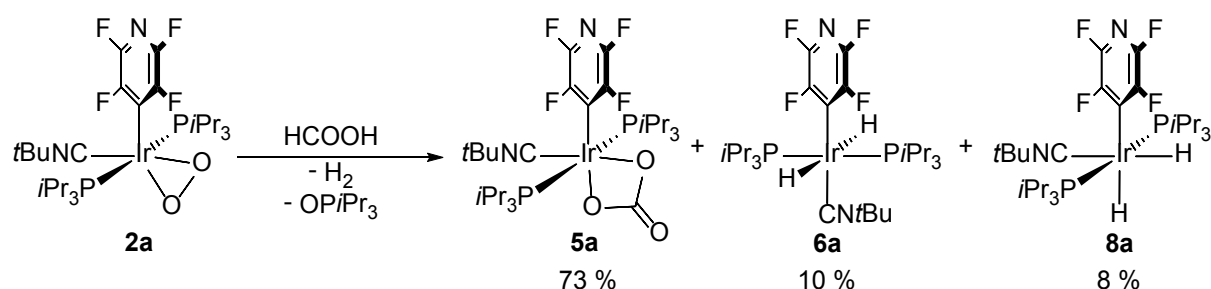


Abb. 31 Reaktion von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Ameisensäure.

Der Carbonatokomplex **5a** konnte unter Verwendung von NMR- und IR-Spektroskopie sowie Röntgenkristallstrukturanalyse und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die analytischen Daten für *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**) und *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8a**) werden in den Kapiteln 3.2.4 und 3.2.5 beschrieben.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von *trans*-[Ir{κ²-(O,O)-OC(O)O}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**5a**) wird für die Phosphoratome der *trans*-ständig-angeordneten Phosphanliganden ein Singulett bei δ = 4.8 ppm erhalten. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt vier Multiplettsignale in einem Integralverhältnis von 1:1:1:1. Die Signale bei δ = -98.8, -99.4, -117.4 und -119.4 ppm lassen sich den Fluoratomen des Tetrafluorpyridylliganden zuordnen.

Das IR-Spektrum von Verbindung **5a** zeigt neben einer starken Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2168 \text{ cm}^{-1}$ zwei Banden mit mittlerer Intensität bei $\tilde{\nu} = 1669$ und 1647 cm^{-1} . Die intensive Absorptionsbande wird der CN-Streckschwingung des *tert*-Butylisonitrilliganden zugeordnet. Die Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 1669$ und 1647 cm^{-1} können mit Schwingungen des Carbonatoliganden assoziiert werden.^[32f,64] So wird für den Rhodiumkomplex *trans*-[Rh{κ²-(O,O)-OC(O)O}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PET₃)₂] analog dazu eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1664 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.^[52b] Für die isotopenmarkierte Verbindung *trans*-[Ir{η²-CO(¹⁸O)₂}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**5b**) wird eine Verschiebung der Absorptionsbanden für die Carbonatschwingungen zu Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1617$ und 1599 cm^{-1} beobachtet.^[65]

Mittels ESI-Massenspektrometrie kann die akkurate Masse für das protonierte Molekülion [M+H]⁺ mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 807.302$ detektiert werden. Für die isotopenmarkierte Iridiumverbindung **5b** kann anhand des ESI-Massenspektrums ein Hinweis auf den Einbau von hauptsächlich zwei ¹⁸O-Atomen in den Carbonatokomplex anhand eines detektierten Masse-zu-Ladungsverhältnisses von $m/z = 811.310$ erhalten werden. Eventuell überlagert das Signal mit einem Signal geringer Intensität bei

$m/z = 809.305$ für die einfach-isotopenmarkierte Spezies. Im Gegensatz dazu wurde für die Umsetzung der vergleichbaren Rhodiumverbindung *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CNtBu)(PEt₃)₂] mit Ameisensäure ausschließlich das Isotopolog *trans*-[Rh{ η^2 -CO₂¹⁸O}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PEt₃)₂] mit einem ¹⁸O-Atom in der Carbonatoeinheit nachgewiesen.^[52b]

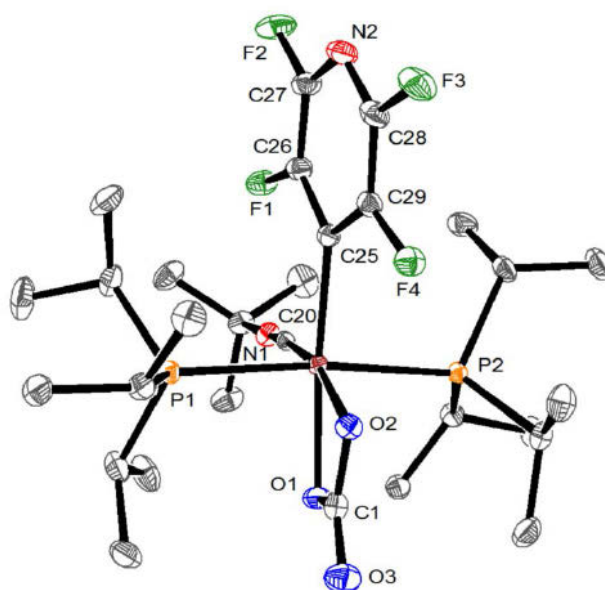


Abb. 32 Molekülstruktur von *trans*-[Ir{ κ^2 -(O,O)-OC(O)O}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**5a**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Die Wasserstoffatome sowie das C₆D₆-Molekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Durch langsames Verdampfen des Solvens bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ir{ κ^2 -(O,O)-OC(O)O}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**5a**) aus einer C₆D₆-Lösung gewonnen werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit einem Benzolmolekül in der asymmetrischen Einheit. **Abb. 32** zeigt die Molekülstruktur im Festkörper. Ausgewählte Bindungswinkel und -längen von **5a** sind in **Tab. 6** zusammengefasst.

Tab. 6 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von
trans-[Ir{ κ^2 -(*O,O*)-OC(O)O}{4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂} (**5a**).

Ir1-O1	2.0995(13)	O1-Ir1-O2	62.64(5)
Ir1-O2	2.0865(13)	O1-Ir1-C20	102.52(6)
Ir1-P1	2.4052(4)	O1-Ir1-C25	165.10(6)
Ir1-P2	2.4104(4)	O2-Ir1-C20	165.05(6)
Ir1-C20	1.9155(18)	O2-Ir1-C25	102.46(6)
Ir1-C25	2.0752(17)	P1-Ir1-P2	172.746(15)
O1-C1	1.315(2)	C20-Ir1-C25	92.38(7)
O2-C1	1.326(2)	O1-Ir1-O3	124.80(18)
C1-O3	1.229(2)	O2-Ir1-O3	124.23(18)
C20-N1	1.162(2)	Ir1-C20-N1	174.30(16)

Das Iridiumatom des Komplexes **5a** besitzt im Festkörper eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung. Wie bereits die NMR-Daten in Lösung bestätigen, weisen die Phosphoratome auch im Festkörper eine *trans*-Anordnung zueinander auf. Die Sauerstoffatome des Carbonatoliganden besetzen die Koordinationsstellen jeweils in *trans*-Stellung zu dem Isonitril- und Tetrafluorpyridylliganden. Die Iridium-Sauerstoff-Abstände (Ir1-O1 = 2.0995(13) Å, Ir1-O2 = 2.0865(13) Å) liegen in einem typischen Bereich für Iridiumcarbonatokomplexe.^[32p,64a,66] So konnten Ciriano und Oro *et al.* Bindungslängen von 2.068(6) Å beziehungsweise 2.071(6) Å für den Komplex *trans*-[Ir{ κ^2 -(*O,O*)-OC(O)O}{C₇H₄NS₂}(PPh₃)₂} bestimmen.^[66a] Des Weiteren wird die Carbonatoeinheit durch zwei längere Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslängen (C1-O1 = 1.315(2) Å, C1-O2 = 1.326(2) Å) und eine kürzere Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslänge (C1-O3 = 1.229(2) Å) charakterisiert. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit einigen bekannten Iridium- und Rhodiumkomplexen wie der oben bereits genannten Verbindung *trans*-[Ir{ κ^2 -(*O,O*)-OC(O)O}{C₇H₄NS₂}(PPh₃)₂} (C8-O1 = 1.34(1) Å, C8-O2 = 1.35(1) Å, C8-O3 = 1.21(1) Å).^[32p,52b,64a,66]

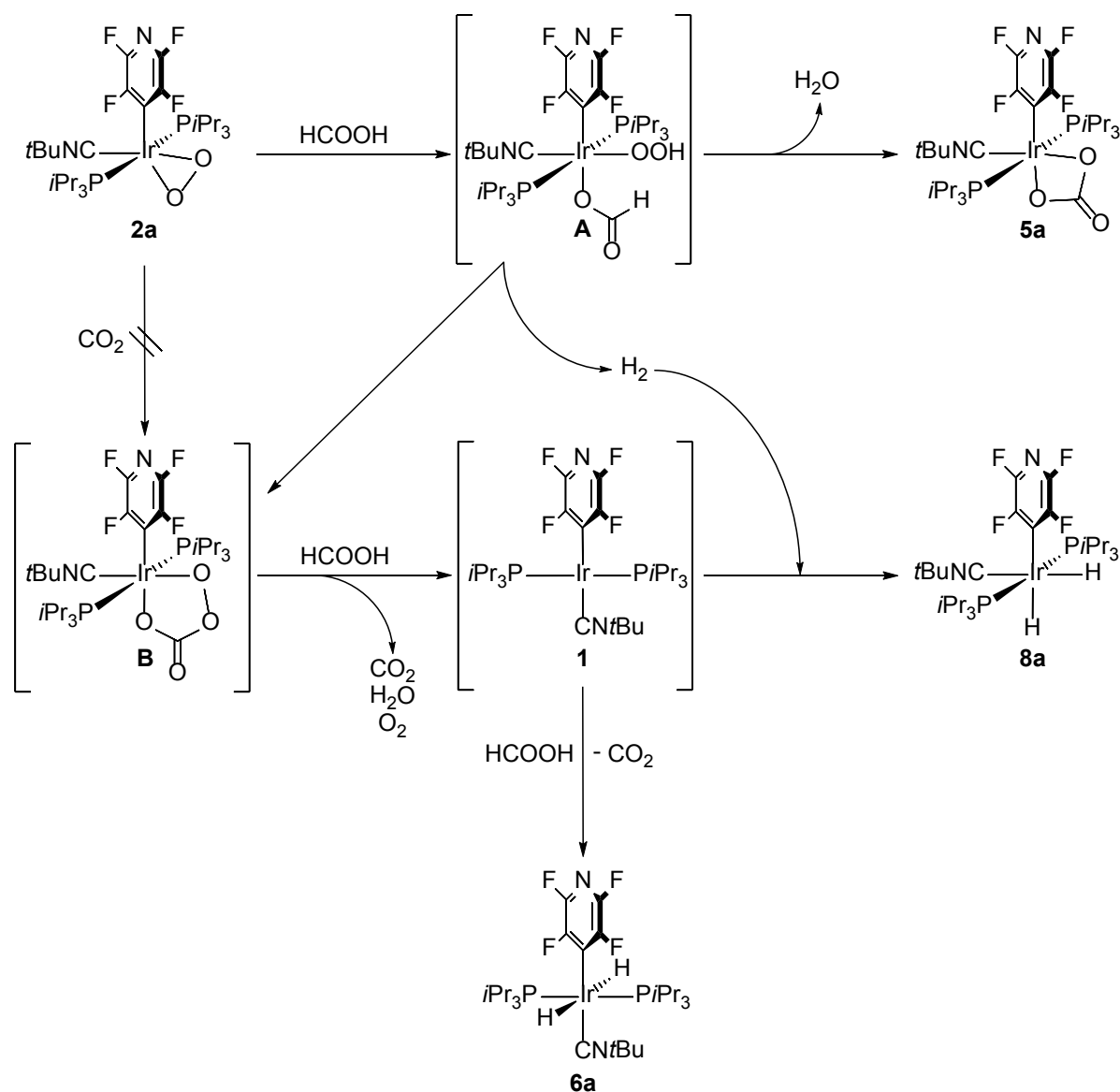


Abb. 33 Mechanismus zur Bildung von *trans*-[Ir{κ²-(O,O)-OC(O)O}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**5a**) sowie der Nebenprodukte *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**) und *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8a**).

In Anlehnung an die postulierten Mechanismen für die Reaktionen des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit HCl (Kapitel 3.2.1) beziehungsweise CF₃COOH (Kapitel 3.2.2) wird auch für die Umsetzung mit Ameisensäure die Reaktion vermutlich durch die Protonierung der Peroxideinheit initiiert (**Abb. 33**). Besetzt das Formiatanion die frei werdende Koordinationsstelle, würde sich ein Formiatohydroperoxidintermediat mit der Formel *trans*-

$[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})\{\text{OC}(\text{O})\text{H}\}(\text{OOH})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ bilden (**Abb. 33, A**). Die Eliminierung von Wasser aus der Iridiumformiatohydroperoxidoverbindung **A** würde den Carbonatokomplex *trans*- $[\text{Ir}\{\kappa^2-(\text{O},\text{O})-\text{OC}(\text{O})\text{O}\}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**5a**) als Hauptprodukt der Reaktion ergeben (**Abb. 33**). Es konnte keine Bildung von Wasserstoffperoxid und Abspaltung von CO_2 aus dem Komplex **A** beobachtet werden, aus der direkt die Iridium(I)-Verbindung *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**) resultieren würde. Stattdessen wird während der Umsetzung ebenfalls die Bildung von Diwasserstoff beobachtet. Dies spricht dafür, dass noch eine Konkurrenzreaktion abläuft. Wird H_2 aus dem Formiatohydroperoxidointermediat **A** abgespalten, würde sich *trans*- $[\text{Ir}\{\kappa^2-(\text{O},\text{O})-\text{OOC}(\text{O})\text{O}\}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**B**) bilden, wie in **Abb. 33** dargestellt. Die Peroxycarbonatospezies **B** könnte mit einem weiteren Äquivalent Ameisensäure zu dem Iridium(I)-Komplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**) reagieren (**Abb. 33**). Dieser konnte spektroskopisch in der Reaktionslösung jedoch nicht nachgewiesen werden. Außerdem würden CO_2 , H_2O und O_2 gebildet werden. Das Nebenprodukt *trans,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**6a**) wird aus der gebildeten Verbindung *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**) durch Umsetzung mit Ameisensäure erhalten. Mit dem generierten Diwasserstoff reagiert **1** außerdem zu dem isomeren Dihydridokomplex *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**8a**).

Die dargelegte Reaktionssequenz steht im Gegensatz zu der Umsetzung der äquivalenten Rhodiumspezies *trans*- $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}Et_3)_2]$ mit Ameisensäure.^[52b] Dort reagiert der intermediär gebildete Formiatohydroperoxidokomplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})\{\text{OC}(\text{O})\text{H}\}(\text{OOH})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}Et_3)_2]$ unter Abspaltung von Wasserstoffperoxid und Kohlenstoffdioxid zu dem Rhodium(I)-Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}Et_3)_2]$.^[52b] Des Weiteren zeigt die Iridiumverbindung *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2a**) keine Reaktivität gegenüber Kohlenstoffdioxid; im Gegensatz zu dem Rhodiumperoxidokomplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}Et_3)_2]$, der mit CO_2 die Peroxycarbonatospezies *trans*- $[\text{Rh}\{\kappa^2-(\text{O},\text{O})-\text{OOC}(\text{O})\text{O}\}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}Et_3)_2]$ in einer Nebenreaktion bildet. Bei Zugabe von weiterer Ameisensäure zu der Peroxycarbonatoverbindung wird die Bildung des Rhodium(I)-Komplexes zusammen mit der Freisetzung von CO_2 , H_2O und O_2 beschrieben, analog zu der am Iridium postulierten Reaktivität.^[52b] Außerdem wurde die Bildung von Iridiumcarbonatokomplexen ausgehend von den entsprechenden Peroxidoverbindungen und CO in der Literatur beschrieben.^[32f,32p] Für solch eine Reaktivität liegen in der oben beschriebenen Umsetzung jedoch keine Hinweise vor.

3.2.4 Synthese von *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**)

Der Dihydridokomplex *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**) kann auf alternativem Syntheseweg durch die Umsetzung der Iridium(I)-Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) mit Ameisensäure dargestellt werden (**Abb. 34**). Während der Reaktion wird eine starke Gasentwicklung beobachtet und nach kurzer Zeit wird *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**) als einziges Produkt erhalten. Das entstehende Kohlenstoffdioxid konnte mittels GC-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Die isotoopenmarkierte Verbindung *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(D)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6b**) ist über die Umsetzung mit DCOOD zugänglich. In Gegenwart von einem mol-% von Komplex **1** in Benzol ist außerdem die katalytische Zersetzung von Ameisensäure möglich. Komplex **6a** und Diwasserstoff können NMR-spektroskopisch als Produkte nachgewiesen werden. Verbindung **6a** ist ebenfalls in der Lage, weitere HCOOH abzubauen und ist somit vermutlich die aktive Spezies der Katalyse.

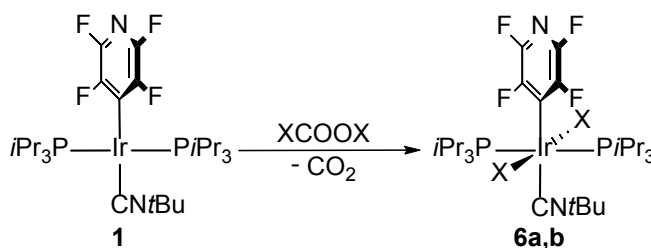


Abb. 34 Alternative Darstellung von *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(X)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (X = H für **6a**, X = D für **6b**) ausgehend von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) und HCOOH beziehungsweise DCOOD.

Die Verbindung **6a** konnte NMR- und IR-spektroskopisch sowie mittels ESI-Massenspektrometrie und Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Bildung von **6b** konnte anhand von ²H-NMR- und IR-Spektroskopie bestätigt werden.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **6a** zeigt ein Singulett bei δ = 29.1 ppm für die Phosphoratome der Phosphanliganden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden zwei Multiplettsignale bei δ = -99.9 und -101.2 ppm beobachtet, welche ein Integralverhältnis von 1:1 aufweisen. Im ¹H-NMR-Spektrum werden vier Resonanzsignale bei chemischen Verschiebungen von δ = 1.74, 1.13, 0.83 und -9.62 ppm mit einem Integralverhältnis von

6:36:9:2 erhalten. Das Singulett bei $\delta = 0.83$ ppm kann den Protonen der *tert*-Butylgruppe zugewiesen werden. Die metallgebundenen Wasserstoffatome rufen das Multiplett bei $\delta = -9.62$ ppm hervor und liegen somit in einem typischen Bereich für Hydridoliganden am Iridium.^[32n,41g,67] Die Multiplettsignale bei $\delta = 1.74$ und 1.13 ppm können den Protonen der *iso*-Propylsubstituenten zugeordnet werden. Sie vereinfachen sich im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum zu einem Septett für die CH-Protonen und einem Dublett für die Wasserstoffatome der CH_3 -Gruppen mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz. Für das Signal bei $\delta = -9.62$ ppm wird auch im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett beobachtet. Somit ist eine Bestimmung der $J_{\text{F,H}}$ -Kopplungskonstante nicht möglich. Im $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum kann für die Ir-H-Protonen ein Triplett mit einer $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 15.0 Hz detektiert werden. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit Kopplungskonstanten, welche in der Literatur für *cis*-angeordnete Phosphan- und Hydridoliganden beschrieben wurden.^[41g,67a,67c,67d,67g-i,67k,67l,68] Für das Isotopolog *trans,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{D})_2(\text{CNTBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**6b**) kann im ^2H -NMR-Spektrum ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -9.53$ ppm für die Deuteridoliganden beobachtet werden.

Das IR-Spektrum von *trans,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CNTBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**6a**) weist eine starke Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2138 \text{ cm}^{-1}$ für die CN-Streckschwingung des Isonitrilliganden auf sowie eine schwache Bande bei $\tilde{\nu} = 2086 \text{ cm}^{-1}$ (**Abb. 35**). Dies spricht dafür, dass es sich bei **6a** um einen Iridium(III)-Komplex handelt.^[41] Die asymmetrische Streckschwingung der H-Ir-H-Einheit kann einer starken Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 1792 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden (**Abb. 35**). Diese Zuordnung wird durch DFT-Berechnungen und Beispiele aus der Literatur gestützt.^[67b-d,67k,69] So geben zum Beispiel Geoffroy und Lehmann für die asymmetrische Schwingung der H-Ir-H-Gruppe von *trans*-Dihydrido-iridiumkomplexen einen Bereich von $\tilde{\nu} = 1650$ bis 1750 cm^{-1} an.^[67c] Für die isotoopenmarkierte Deuteriumverbindung **6b** verschiebt sich die Absorptionsbande zu $\tilde{\nu} = 1278 \text{ cm}^{-1}$ (**Abb. 35**).^[41e,67c,70] Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit einer theoretischen Verschiebung der Bande um den Faktor 1.40 zu $\tilde{\nu} = 1280 \text{ cm}^{-1}$, welcher in der Veröffentlichung von Geoffrey und Lehman angegeben wird.^[67c]

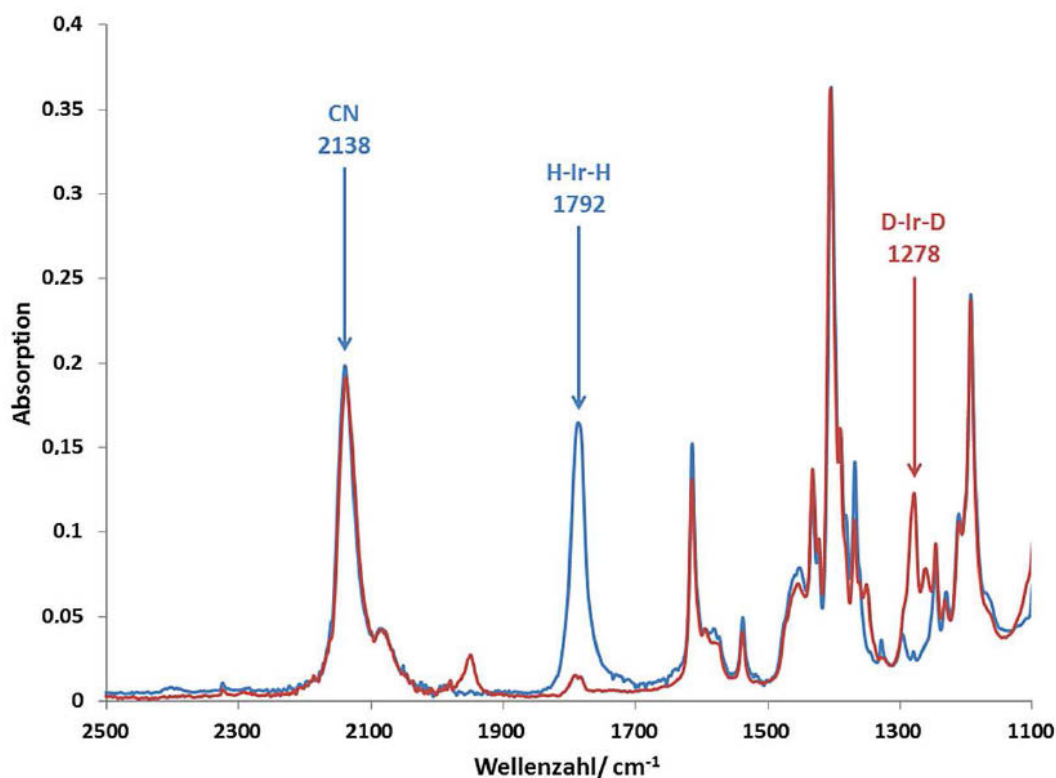


Abb. 35 Ausschnitt aus den IR-Spektren der Isotopologe *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**, blau) und *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(D)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6b**, rot).

Mit Hilfe der hochaufgelösten ESI-Massenspektrometrie wird ein Signal mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis $m/z = 747.317$ für das Ion $[M-H]^+$ mit dem erwarteten Isotopenmuster detektiert.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Komplexes **6a** wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei Raumtemperatur durch Verdampfen des Solvens erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in **Abb. 36** dargestellt. **Tab. 7** fasst ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammen. Die Verbindung kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe $Pna2_1$.

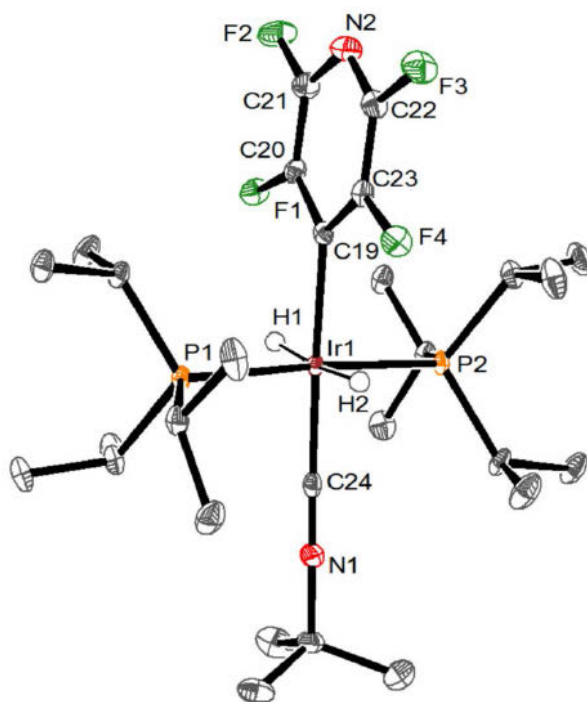


Abb. 36 Molekülstruktur von *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**) im Festkörper. Auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

Tab. 7 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**).

Ir1-P1	2.3324(8)	P1-Ir1-P2	175.44(3)
Ir1-P2	2.3463(8)	P1-Ir1-C19	92.80(7)
Ir1-C19	2.117(3)	P1-Ir1-C24	88.74(8)
Ir1-C24	1.926(3)	P2-Ir1-C19	91.39(7)
C24-N1	1.159(4)	P2-Ir1-C24	87.12(8)
		C19-Ir1-C24	177.97(12)
		Ir1-C24-N1	178.5(3)

Für den Dihydridokomplex *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**6a**) kann eine oktaedrische Koordinationsumgebung für das Iridium ermittelt werden. Die äquaatoriale Ebene wird aus den Kohlenstoffatomen des Tetrafluorpyridyl- und Isonitrilliganden sowie den beiden Phosphoratomen gebildet. Die beiden Phosphanliganden zeigen eine *trans*-Anordnung zueinander. Für die metallgebundenen Wasserstoffatome konnte Elektronendichte auf der Differenz-Elektronendichtekarte in axialer Position zu der quadratisch-planaren Ebene gefunden werden. Die Ir-H-Abstände konnten jedoch nicht frei verfeinert werden. Ihre Länge wurde gemäß Vergleichsangaben aus der Literatur auf 1.6 Å fixiert.^[60f,67e-h,67m,71]

Durch Tieftemperatur-NMR-Studien der Reaktion von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**1**) mit Ameisensäure zu *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**6a**) kann die Bildung eines Intermediats nachgewiesen werden. Es ist bereits bei -80°C detektierbar und stabil bis zu einer Temperatur von 0°C. Anhand der NMR-Spektren kann der Formiatohydridokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H){OC(O)H}(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**7**) als Zwischenprodukt formuliert werden (**Abb. 37**). Eine ähnliche Reaktion eines Rhodiumkomplexes mit HCOOH zu dem Dihydridoformiatokomplex [Rh(H)₂{OC(O)H}(PPh₃)₂] beobachteten Grushin und Mitarbeiter bei der Umsetzung von [Rh₂(μ-OH)₂(PPh₃)₄] mit vier Äquivalenten HCOOH bei Raumtemperatur.^[72] Zusätzlich entstehen Kohlenstoffdioxid und Wasser.

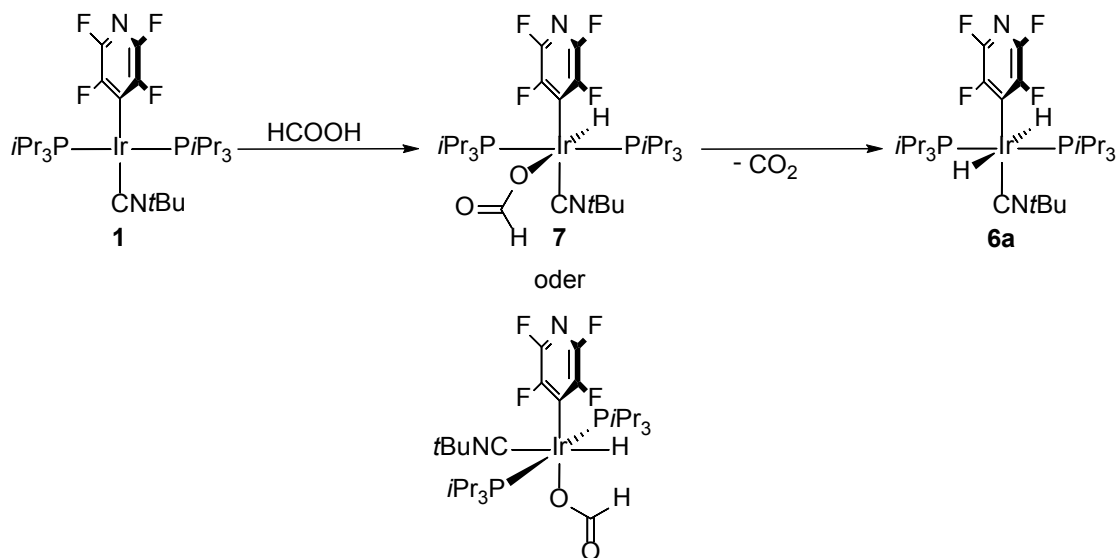


Abb. 37 Bildung und Verbrauch des postulierten Intermediates *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H){OC(O)H}(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**7**).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})\{\text{OC}(\text{O})\text{H}\}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**7**) zeigt bei -40°C ein Singulett bei $\delta = 10.0$ ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum bei ebenfalls -40°C kann dem Proton des Formiatoliganden ein breites Singulett bei $\delta = 8.13$ ppm zugeordnet werden. Für das metallgebundene Wasserstoffatom kann ein Multiplett bei $\delta = -24.00$ ppm detektiert werden. Beide Signale treten in einem Integralverhältnis von 1:1 auf. Die Protonen der *iso*-Propylsubstituenten rufen Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.37$ ppm für die CH- und $\delta = 1.21$ ppm für die CH_3 -Gruppen hervor. Die Wasserstoffatome des $\text{CN}t\text{Bu}$ -Liganden erzeugen das Singulett bei $\delta = 1.50$ ppm. Für die CN-Streckschwingung des *tert*-Butylisonitrilliganden kann bei -70°C im Raman-Spektrum einer THF-Lösung eine schwache Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2185\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Aufgrund der gewonnenen analytischen Daten kann keine Aussage getroffen werden, ob der Hydrido- und der Formiatoligand in **7** in *cis*- oder *trans*-Anordnung zueinander vorliegen. Beide Varianten sind in **Abb. 37** dargestellt.

3.2.5 Darstellung von *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**8a**)

Eine unabhängige Synthese liefert den Dihydridokomplex *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{X})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{H}$ für **8a**, $\text{X} = \text{D}$ für **8b**) ausgehend von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**1**) und Diwasserstoff beziehungsweise Dideuterium nach drei Tagen bei Raumtemperatur (**Abb. 38**).

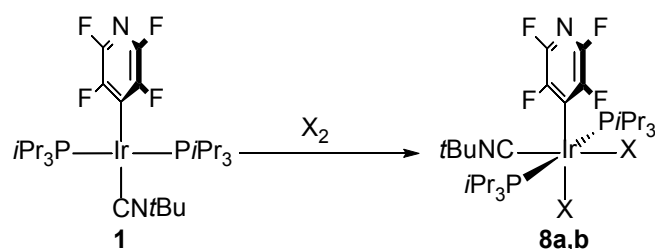


Abb. 38 Unabhängige Synthese von *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{X})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PiPr}_3)_2]$
($\text{X} = \text{H}$ für **8a**, $\text{X} = \text{D}$ für **8b**).

Zusammensetzung und Struktur von **8a** lassen sich anhand von NMR- und IR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Röntgenkristallstrukturanalyse ermitteln.

Die isotopologe Verbindung **8b** konnte mittels ^2H -NMR- und IR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden.

Alternativ kann **8a** durch Erwärmen einer C_6D_6 -Lösung der *trans*-Verbindung *trans,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**6a**) auf 60°C für einige Tage erhalten werden. Die Isomerisierung läuft dabei möglicherweise über einen Nichtklassischen-Diwasserstoffkomplex ab, wie in **Abb. 39** dargestellt ist. Diese Art von Komplexen ist für Iridiumverbindungen mit dem Tetrafluorpyridylliganden bekannt.^[33f] Die Dissoziation eines Phosphanliganden während der Reaktion und spätere erneute Anlagerung ist ebenfalls möglich. Ein Hinweis auf Intermediate konnte mittels NMR-Spektroskopie jedoch nicht erhalten werden. DFT-Berechnungen zeigen, dass das *cis*-Isomer **8a** thermodynamisch stabiler ist als das *trans*-Analogon **6a**. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei **6a** um das kinetische Produkt der Reaktion von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**) mit Ameisensäure handelt und bei **8a** um das thermodynamische ($\Delta E_{(\text{trans-cis})} = -33.9 \text{ kJ/mol}$).

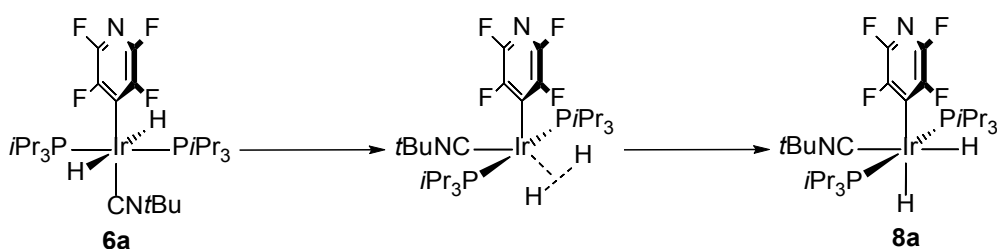


Abb. 39 Möglicher Mechanismus für die Umwandlung von *trans,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**6a**) in *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**8a**) bei 60°C .

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **8a** kann ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 32.1 \text{ ppm}$ für die *trans*-ständigen Phosphoratome der *PiPr*₃-Liganden erhalten werden. In Gegensatz zu dem *trans*-Isomer **6a** zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum der *cis*-Verbindung **8a** vier Multiplettsignale bei $\delta = -100.5$, -101.7 , -103.0 und -109.9 ppm . Diese liegen in einem Integralverhältnis von 1:1:1:1 vor und können den Fluoratomen des Tetrafluorpyridylliganden zugeordnet werden. Den Protonen der *tert*-Butylgruppe kann im ^1H -NMR-Spektrum das Singulett bei $\delta = 1.09 \text{ ppm}$ zugeordnet werden, denen der *iso*-Propylsubstituenten die Multiplettsignale bei $\delta = 1.87$, 1.04 und 1.01 ppm . Im Hochfeld werden zwei Multiplettsignale bei $\delta = -12.84$ und -15.52 ppm im Integralverhältnis von 1:1 detektiert. Sie lassen sich den beiden metallgebundenen Wasserstoffatomen zuordnen. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten.^[32n,41g,67-68] Im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-

Spektrum vereinfacht sich das Signal für die CH-Protonen bei $\delta = 1.87$ ppm zu einem Septett und die beiden Resonanzen bei $\delta = 1.04$ und 1.01 ppm jeweils zu einem Dublett. Die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt 7.1 Hz. Das Signal bei $\delta = -12.84$ ppm zeigt die Kopplung zu einem Fluoratom des Tetrafluorpyridylliganden mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{F,H}} = 16.0$ Hz auf.^[25,73] Außerdem kann eine $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante für die *cis*-ständigen Hydride von 5.1 Hz beobachtet werden.^[41g,67a,67b,67d,67k,67m] Die beiden $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 17.9 und 17.1 Hz (ermittelt aus dem $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum) sprechen für eine *cis*-Anordnung der Hydrido- jeweils zu den Phosphanliganden.^[41g,67a-h,67j,67l,68] Im ^2H -NMR-Spektrum können den Deuteridoliganden des Isotopologs *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{D})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**8b**) die beiden breiten Signale bei $\delta = -13.21$ und -15.72 ppm zugewiesen werden.

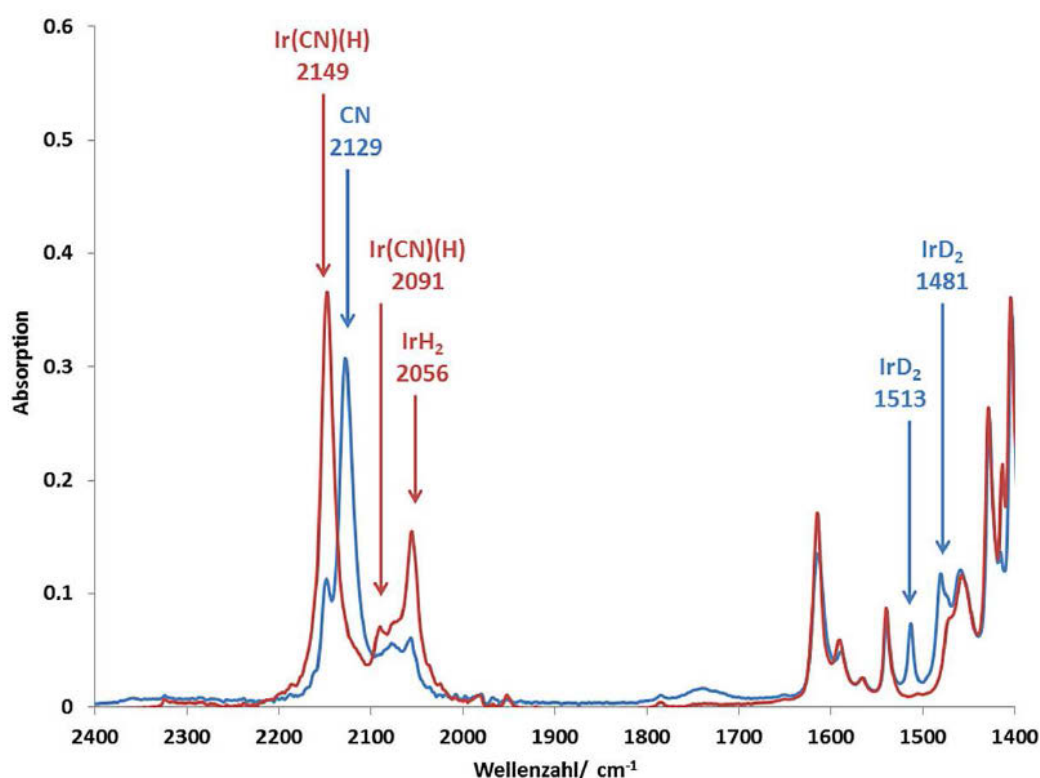


Abb. 40 Ausschnitt aus den IR-Spektren der Komplexe *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**8a**, rot) und *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{D})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**8b**, blau).

Das IR-Spektrum des Dihydridokomplexes *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**8a**) weist eine starke Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2149$ cm⁻¹ und zwei Banden mittlerer Intensität bei $\tilde{\nu} = 2091$ und 2056 cm⁻¹ auf (**Abb. 40**). DFT-Berechnungen deuten auf eine Kopplung der

Schwingungen bei $\tilde{\nu} = 2149$ und 2091 cm^{-1} hin, welche der Schwingung des Isonitrilliganden und der IrH-Schwingung des dazu *trans*-stehenden Hydridoliganden zugeordnet werden. Aufgrund der Lage der Absorptionsbande des CNtBu-Liganden kann dem Iridiumatom eine Oxidationsstufe von +(III) zugeordnet werden.^[41] Der asymmetrischen Streckschwingung der IrH₂-Einheit wird die Bande bei $\tilde{\nu} = 2056\text{ cm}^{-1}$ zugewiesen.^[67b-e,67g,67j,67l,67m] Für die isotoopenmarkierte Verbindung **8b** verschieben sich die Absorptionsbanden zu $\tilde{\nu} = 2129$, 1513 und 1481 cm^{-1} , wie in einem Ausschnitt der IR-Spektren in **Abb. 40** zu sehen ist. In Komplex **8b** weisen die IrCN- und IrD-Schwingungen laut DFT-Berechnungen keine Kopplung mehr auf. Der Betrag der Verschiebung der Banden von **8a** zu **8b** zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Rechnungen und Literaturangaben.^[67c] Die starke Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2129\text{ cm}^{-1}$ kann der CN-Streckschwingung des *tert*-Butylisonitrilliganden zugeordnet werden, die Banden bei $\tilde{\nu} = 1513$ und 1481 cm^{-1} der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung der IrD₂-Einheit.

Im hochauflösenden ESI-Massenspektrum kann ein Masse-zu-Ladungsverhältnis für *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8a**) von $m/z = 749.332$ für das Ion [M+H]⁺ detektiert werden. Für das Deuterium-Isotopolog *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(D)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8b**) wird analog ein Wert von $m/z = 751.345$ erhalten. Die Signale geben die erwartete Isotopenzusammensetzung wieder.

Durch Lagerung einer THF-Lösung von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8a**) konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Der Dihydridokomplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tab. 8** zusammengefasst. Die Struktur im Festkörper ist in **Abb. 41** dargestellt.

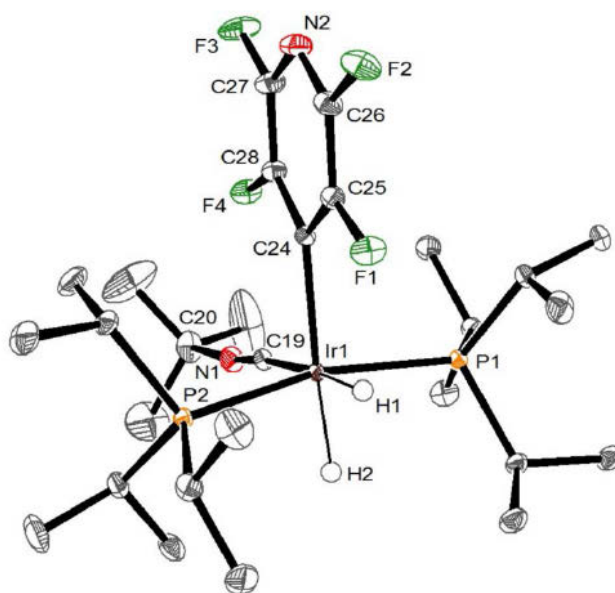


Abb. 41 Molekülstruktur von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8a**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Analog zu den zuvor beschriebenen Iridium(III)-Komplexen weist auch die Verbindung *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8a**) eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung für das Iridiumatom auf, die aus den Kohlenstoffatomen des Tetrafluorpyridyl- und Isonitrilliganden, den Phosphoratomen und den beiden Hydridoliganden gebildet wird. Die anhand des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums angenommene *trans*-Anordnung der Phosphoratome kann durch die Molekülstruktur im Festkörper bestätigt werden. Für die beiden metallgebundenen Wasserstoffatome kann Elektronendichte auf der Differenz-Elektronendichtekarte gefunden werden und die Ir-H-Abstände konnten frei verfeinert werden. Sie liegen mit 1.59(3) und 1.60(3) Å in einem typischen Bereich für Iridiumhydridokomplexe.^[67e-h,67m] So wurden unter anderem von Goldman und Krogh-Jespersen *et al.* für den Komplex [IrH₄{η³-1,3-(CH₂PtBu₂)₂-C₆H₃}] Iridium-Wasserstoff-Bindungslängen von 1.697(8) und 1.546(11) Å mittels Neutronenbeugung bestimmt.^[67m]

Tab. 8 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von
cis,trans-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8a**).

Ir1-H1	1.59(3)	H1-Ir1-H2	86.8(14)
Ir1-H2	1.60(3)	H1-Ir1-C19	175.9(10)
Ir1-P1	2.3246(4)	H2-Ir1-C24	173.7(10)
Ir1-P2	2.3233(4)	P1-Ir1-P2	164.353(12)
Ir1-C19	1.9828(13)	P1-Ir1-C19	99.30(4)
Ir1-C24	2.1575(14)	P1-Ir1-C24	94.08(4)
C19-N1	1.1636(18)	P2-Ir1-C19	91.65(4)
		P2-Ir1-C24	95.08(4)
		C19-Ir1-C24	97.01(5)
		Ir1-C19-N1	174.14(13)

3.2.6 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Pyridin·HF

Eine weitere Brønsted-Säure von Interesse stellt HF dar. Verläuft die Reaktion von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit HF analog zu den in Kapitel 3.2.1 (HCl) und 3.2.2 (CF₃COOH) gezeigten Umsetzungen, könnte über diesen Weg ein Fluoridokomplex zugänglich sein. Fluoride sind, auch wenn sie an Übergangsmetalle wie Rhodium oder Iridium gebunden sind, zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, befähigt.^[74] Daraus entstehende Hydrogendifluoridokomplexe sind in der Literatur bekannt.^[33e,74a-c,75] FHF-Komplexe werden einerseits als Intermediate und andererseits sogar als katalytisch aktive Spezies in Fluorierungsreaktionen diskutiert.^[76] So konnten Nolan und Mitarbeiter Goldcarbenhydrogendifluoridokomplexe für die Hydrofluorierung von Alkinen einsetzen.^[76d] Bis dato sind am Iridium nur die beiden Hydrogendifluoridokomplexe [Ir(FHF)(NHC)(COD)] (NHC = IⁱPr, IⁱPr; IⁱPr = *N,N'*-bis{*iso*-propyl}imidazol-2-yliden; IPr = *N,N'*-bis{2,6-*iso*-propylphenyl}imidazol-2-yliden) bekannt, welche von der Arbeitsgruppe um Nolan 2015

vorgestellt wurden.^[75c] Häufig wird das Reagenz $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$ für die Synthese von FHF-Komplexen verwendet.^[33e,75c,75d,75f,75h,75i]

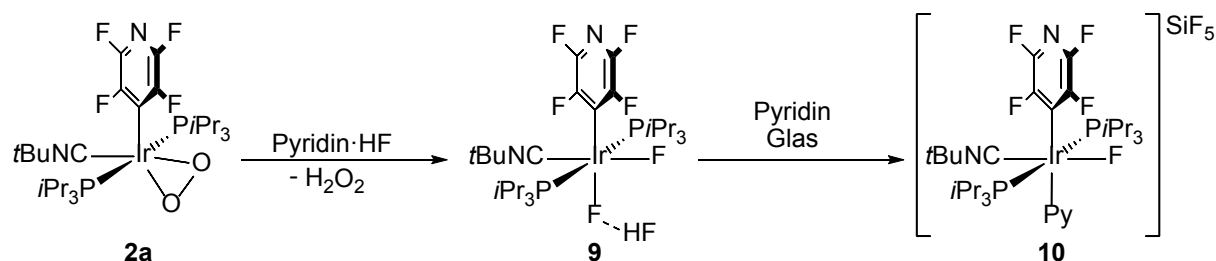


Abb. 42 Umsetzung des Peroxidokomplexes **2a** mit Olahs Reagenz.

Wird der Iridium(III)-Peroxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNTBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Pyridin·HF umgesetzt, kann die Hydrogendifluoridoverbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNTBu)(PiPr₃)₂] (**9**) dargestellt werden (**Abb. 42**). Die Bildung von H₂O₂ wird analog zu den Reaktionen mit HCl und Trifluoressigsäure beobachtet. Die Synthese und Lagerung von **9** muss in PFA-Gefäßen durchgeführt werden, da es sonst zu einer Nebenreaktion mit der Glasoberfläche kommt und der kationische Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNTBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**) gebildet wird, wie in **Abb. 43** dargestellt ist. Pyridin·HF, das sogenannte Olah Reagenz, wird eher als saures Fluorierungsmittel betrachtet.^[77] Im Gegensatz dazu wird $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$ in der Regel als mildes und basisches Fluorierungsmittel angesehen.^[78] Tatsächlich kann bei einer Umsetzung von **2a** mit $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$ keine Reaktion beobachtet werden, weder bei Raumtemperatur noch bei Erwärmen auf 60°C.

Der Komplex **9** kann mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und einer Elementaranalyse charakterisiert werden.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNTBu)(PiPr₃)₂] (**9**) weist bei $\delta = 8.3$ ppm ein Dublett von Dublett auf. Die beiden *trans*-ständigen Phosphoratome koppeln jeweils zu den zwei nicht äquivalenten metallgebundenen Fluoratomen ($^2J_{\text{P,F}} = 26$ Hz und $^2J_{\text{P,F}} = 19$ Hz). Die Werte der Kopplungskonstanten sind typisch für eine *cis*-Anordnung dieser Liganden.^[33e,75f,79] Im ¹⁹F-NMR-Spektrum können vier Multiplettsignale in einem Integralverhältnis von 1:1:1:1 bei $\delta = -100.5$, -101.1 , -115.8 und -121.2 ppm für die Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden detektiert werden. Das Multiplett bei $\delta = -121.2$ ppm zeigt eine zusätzliche Dublett-Aufspaltung von $J_{\text{F,F}} = 70$ Hz. Dabei handelt es

sich höchstwahrscheinlich um eine Fluor-Fluorkopplung durch den Raum zu einem der Fluoridoliganden.^[25,73,80] Ähnlich hohe Werte für solche Kopplungen konnten schon früher beobachtet werden.^[80c,80d] Für das distale Fluoratom der FHF-Einheit kann ein breites Singulett bei $\delta = -191.8$ ppm erhalten werden.^[33e,75f,75h,75i] Bei Tieftemperaturmessungen bei -70°C wird im Gegensatz zu der äquivalenten Rhodiumverbindung *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PEt₃)₂] keine Aufspaltung des Signals beobachtet.^[29b] Die inäquivalenten metallgebundenen Fluoratome rufen Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -339.5$ und -349.0 ppm hervor. Sie liegen in dem Bereich literaturbekannter Verbindungen, wie auch die Komplexe [Ir(F)₂(CO)₂(PPh₃)₂]⁺ von Hope *et al.* oder [Ir(CH₃)(F){ η^3 -C₆H₃-2,6-(CH₂P(tBu)₂)₂}], beschrieben von den Gruppen um Krogh-Jespersen und Goldman.^[48,74d,79,81] Beide Signale liegen in einem Integralverhältnis von 1:1 vor. Das Signal des proximalen Fluoratoms des Hydrogendifluoridoliganden bei $\delta = -339.5$ ppm zeigt eine Dublettaufspaltung von $^2J_{\text{F,F}} = 134$ Hz zu dem anderen Fluoridoliganden, zusätzlich zu der $^2J_{\text{P,F}}$ -Kopplung zu den beiden Phosphanen, welche eine Triplettaufspaltung bedingt.^[33e,75f,79] Das Signal für das zweite metallgebundene Fluoratom bei $\delta = -349.0$ ppm zeigt eine Dublett- von Dublett- von Triplettaufspaltung ($^2J_{\text{F,F}} = 134$ Hz, $J_{\text{F,F}} = 70$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 26$ Hz). Die Dublettaufspaltung von $J_{\text{F,F}} = 70$ Hz liegt in der Kopplung zu einem der Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden durch den Raum begründet. Aufgrund des Vorhandenseins dieser Kopplung kann von einer *cis*-Anordnung des Fluorido- und Tetrafluorpyridylliganden ausgegangen werden. Zumal das mutmaßlich *trans*-ständige metallgebundene Fluoratom keine Kopplung zu dem Tetrafluorpyridylliganden aufweist. Im ¹H-NMR-Spektrum von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(P^{*i*}Pr₃)₂] (**9**) wird ein breites Singulett bei $\delta = 7.87$ ppm für das Proton der FHF-Einheit detektiert. Bei einer Temperatur von -40°C wird für dieses Signal eine Verschiebung zu $\delta = 8.85$ ppm beobachtet, jedoch wird ebenfalls keine Aufspaltung erhalten.^[75f,75h,75i] Daraus könnten eventuell Rückschlüsse auf Spuren von HF in der Reaktionsmischung gezogen werden, welche über Wasserstoffbrücken mit dem Komplex wechselwirken.^[74a,74c,75l,82]

Das IR-Spektrum von **9** zeigt eine starke Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2168$ cm⁻¹ für die CN-Streckschwingung des CNtBu-Liganden für den Iridium(III)-Komplex.^[41] Die mittlere Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2812$ cm⁻¹ und die zwei schwachen Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 1809$ und 1716 cm⁻¹ können den asymmetrischen Streck- beziehungsweise Deformationsschwingungen des Hydrogendifluoridoliganden zugeordnet werden. Die Banden deuten auf eine asymmetrische Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der FHF-Einheit hin. Im Gegensatz dazu weisen die meisten (symmetrischen) FHF-Salze Absorptionsbanden in einem Frequenzbereich von $\tilde{\nu} = 1284 - 1372$ cm⁻¹ auf.^[75d,75f,83]

Bei $m/z = 765.308$ kann im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**) für das Ion [M-FHF]⁺ eine akkurate Masse detektiert werden. Das Signal gibt die erwartete Isotopenzusammensetzung wieder.

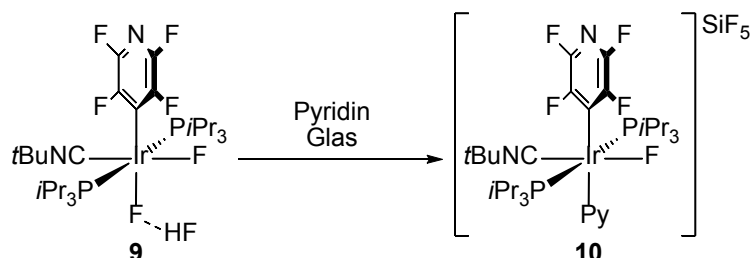


Abb. 43 Bildung des Salzes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**) durch Reaktion von **9** mit der Glasoberfläche.

Wird eine Reaktionsmischung der Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Pyridin·HF zu **9**, welche noch Pyridin enthält, in Lösung in ein Glasgefäß gebracht, bildet sich mit der Zeit *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**) (**Abb. 43**). Zu erwähnen ist, dass in PFA-Gefäßen und Gegenwart von Pyridin die Bildung eines FHF-Äquivalentes von **10** nicht beobachtet wird. Daraus kann geschlossen werden, dass die Glasoberfläche die Quelle des SiF₅-Anions darstellt.^[84] Vermutlich reagiert entweder das koordinierte HF oder die gesamte FHF-Einheit mit dem Glas. Dies spricht für eine gewisse Reaktivität des Hydrogendifluoridoliganden. Im Gegensatz dazu kann die analoge Rhodiumverbindung *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PEt₃)₂] in Glasgeräten gehandhabt werden.^[29b]

Für die zueinander *trans*-angeordneten Phosphane von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**) kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta = -2.1$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{P,F} = 27$ Hz ermittelt werden.^[33e,75f,79] Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt vier Multiplettsignale in einem Integralverhältnis von 1:1:1:1 für die Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden bei $\delta = -97.3, -97.8, -111.8$ und -118.2 ppm. Dem Pentafluorosilikatanion kann das Singulett bei $\delta = -136.2$ ppm zugeordnet werden.^[84-85] Das metallgebundene Fluoratom ruft ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -361.9$ ppm hervor.^[48,74d,79,81] Im ¹H-NMR-Spektrum können vier Resonanzsignale für das koordinierte Pyridinmolekül bei $\delta = 9.45, 9.28, 8.51, \text{ und } 6.58$ ppm detektiert werden, das Fünfte ist von dem Restprotonensignal des Solvens überlagert (C₆D₅H $\delta = 7.16$ ppm).

Das IR-Spektrum weist eine starke Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2172 \text{ cm}^{-1}$ auf, welche mit der CN-Streckschwingung des Isonitrilliganden assoziiert wird. Somit liegt das Iridiumatom in dem Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**) ebenfalls in der Oxidationsstufe +(III) vor.

Mit Hilfe der hochauflösenden ESI-Massenspektrometrie kann das Molekülkation [M]⁺ mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 844.350$ nachgewiesen werden.

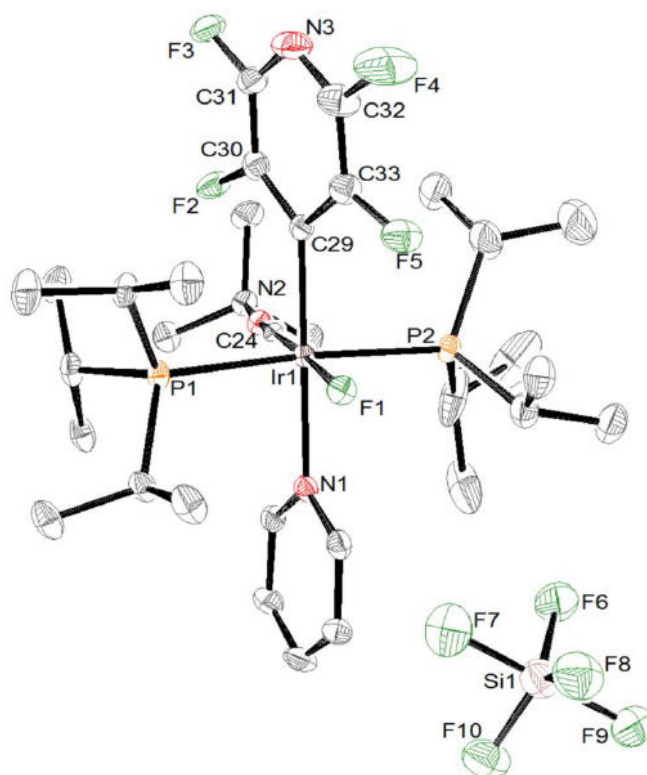


Abb. 44 Molekülstruktur von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**) im Festkörper. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

Wird eine gesättigte THF-Lösung des Rohprodukts der Reaktion von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Pyridin·HF in ein Glasgefäß gebracht und mit Hexan überschichtet, können nach einigen Tagen geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**) erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$.

Die Molekülstruktur der Verbindung im Festkörper ist in **Abb. 44** zu sehen. **Tab. 9** fasst einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammen.

Tab. 9 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**).

Ir1-F1	2.010(2)	F1-Ir1-C24	176.27(12)
Ir1-N1	2.158(3)	F1-Ir1-N1	84.65(11)
Ir1-P1	2.4509(10)	F1-Ir1-C29	90.82(13)
Ir1-P2	2.4453(10)	P1-Ir1-P2	173.81(3)
Ir1-C29	2.079(4)	C29-Ir1-N1	175.20(14)
Ir1-C24	1.911(4)		
C24-N2	1.154(5)		
Si1-F6	1.557(3)		
Si1-F7	1.620(4)		
Si1-F8	1.571(4)		
Si1-F9	1.638(3)		
Si1-F10	1.556(3)		

Das Iridiumatom in dem kationischen Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**) ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Dabei sind sowohl die beiden Phosphane als auch die beiden Pyridylliganden jeweils *trans* zueinander angeordnet. Das metallgebundene Fluoratom befindet sich somit in *trans*-Position zum CNtBu. Die Ir1-F1-Bindungslänge beträgt 2.010(2) Å und zeigt eine gute Übereinstimmung mit Iridiumfluoridokomplexen, welche in der Literatur beschrieben wurden.^[48,74d,75c,79a,79b,81,84c,86] So konnten für die vergleichbaren Hydridofluoridoverbindungen *trans*-[Ir(Ar)(H)(F)(PiPr₃)₂] Werte von 2.039(2) Å (für Ar = 4-C₅F₄N) respektive 2.0508(17) Å (für Ar = 2-C₆H₃F₂) ermittelt werden.^[48] Die trigonal-

bipyramidale SiF₅-Einheit ist durch drei kürzere (Si1-F6 = 1.557(3) Å, Si1-F8 = 1.571(4) Å, Si1-F10 = 1.556(3) Å) und zwei längere Si-F-Abstände (Si1-F7 = 1.620(4) Å, Si1-F9 = 1.638(3) Å) gekennzeichnet.^[84-85,87]

3.2.7 Synthese von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**11**)

Die Umsetzung des Hydrogendifluoridfluoridokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**9**) mit der Base CsF liefert über Nacht *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**11**) (**Abb. 45**). Die Reaktion des Rhodiumanalogons *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CN*t*Bu)(PEt₃)₂] mit einer Kombination aus NEt₃ und CsCO₃ hingegen benötigt zwei Tage^[29b] Erwähnenswert ist außerdem, dass der Difluoridokomplex **11** nicht aus dem Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**1**) durch Umsetzung mit XeF₂ zugänglich ist. Xenondifluorid ist ein, wie in der Literatur beschrieben, häufig verwendetes oxidierendes Reagenz um Komplexe mit mehr als einem metallgebundenen Fluoratom ausgehend von elektronenreichen späten Übergangsmetallverbindungen zu erhalten.^[79b,79c,88] Es handelt sich somit um eine neue Synthesemethode von Iridium- (und Rhodium-) Difluorido- und Hydrogendifluoridokomplexen aus von einem Peroxidokomplex in der Oxidationsstufe +(III) als Ausgangsverbindung.^[29b]

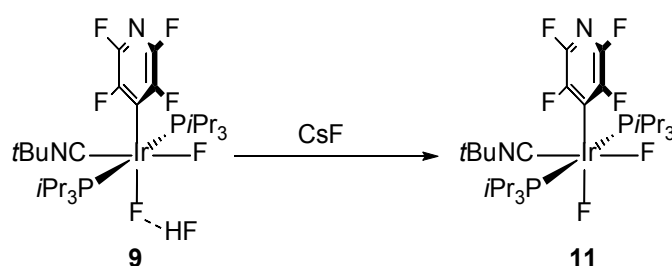


Abb. 45 Darstellung von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**11**) durch Abstrahieren der koordinierten HF-Einheit durch die Base CsF.

Die Zusammensetzung und Struktur von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**11**) lassen sich anhand von NMR- und IR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie und einer Elementaranalyse ermitteln.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{F})_2(\text{CNTBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**11**) zeigt bei $\delta = 7.1$ ppm ein Dublett von Dublett mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{P,F}} = 27$ Hz und $^2J_{\text{P,F}} = 22$ Hz.^[33e,75f,79] Die beiden inäquivalenten Fluoridoliganden rufen die Kopplungen mit den *trans*-angeordneten Phosphoratomen hervor. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **11** weist vier Multiplettsignale für die Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden bei $\delta = -99.6, -100.8, -116.0$ und -120.4 ppm auf. Das Signal bei $\delta = -120.4$ ppm zeigt analog zum ^{19}F -NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{F})(\text{FHF})(\text{CNTBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**9**) eine zusätzliche Dublettaufspaltung von $J_{\text{F,F}} = 65$ Hz (**Abb. 46**, links). Es kann auch hier von einer Kopplung durch den Raum zu dem in *cis*-Stellung gebundenen Fluoridoliganden ausgegangen werden.^[25,73,80] In dem Resonanzsignal für das eine metallgebundene Fluoratom bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -349.9$ ppm kann diese Kopplung wiedergefunden werden (**Abb. 46**, Mitte). Außerdem wird eine Kopplung von $^2J_{\text{F,F}} = 148$ Hz zu dem zweiten Fluoridoliganden detektiert sowie die $^2J_{\text{P,F}}$ -Kopplungskonstante von 27 Hz.^[33e,75f,79] Auch das in **Abb. 46** rechts abgebildete Dublett von Triplet des zweiten metallgebundenen Fluoratoms liegt mit $\delta = -352.9$ ppm in einem für diese Liganden typischen Bereich.^[48,74d,79,81] Die Dublettaufspaltung beträgt $^2J_{\text{F,F}} = 148$ Hz, das Triplet weist eine Kopplungskonstante von $^2J_{\text{P,F}} = 22$ Hz auf. Im Vergleich zu dem ^{19}F -NMR-Spektrum von **9** in C_6D_6 verschiebt sich das Signal für das metallgebundene Fluoratom bei $\delta = -348.9$ ppm für *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{F})_2(\text{CNTBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**11**) um $\Delta\delta = 1$ ppm zu $\delta = -349.9$ ppm. Außerdem ist eine Fluor-Fluor-Kopplung durch den Raum zum Tetrafluorpyridylliganden bei den jeweils *cis*-ständigen Fluoridoliganden erkennbar. Im Gegensatz dazu zeigt das andere Multiplett einen Shift von ungefähr $\Delta\delta = 13$ ppm von $\delta = -339.7$ ppm zu $\delta = -352.9$ ppm und keine Kopplung zum Tetrafluorpyridylliganden. Beides spricht dafür, dass das HF-Molekül der Hydrogendifluoridoereinheit in Komplex **9** an das *trans*-ständige metallgebundene Fluoratom koordiniert ist.

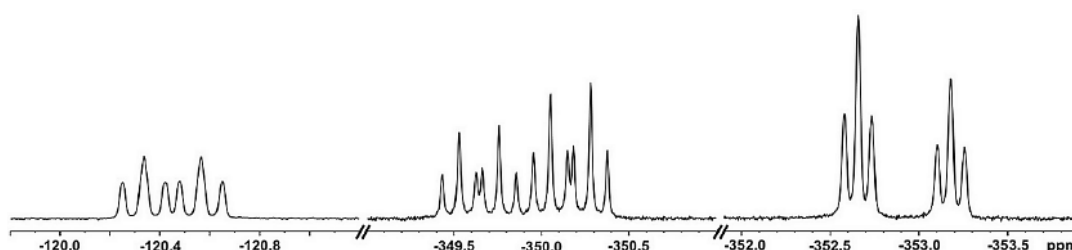


Abb. 46 Ausschnitte aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{F})_2(\text{CNTBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**11**).

Im IR-Spektrum des Difluoridokomplexes *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**11**) kann eine starke Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2162\text{ cm}^{-1}$ für die CN-Streckschwingung des Isonitrilliganden beobachtet werden (**Abb. 47**). Im Gegensatz zu dem IR-Spektrum von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**) zeigt das Spektrum von **11** keine breiten Banden mehr bei $\tilde{\nu} = 2812\text{ cm}^{-1}$, 1809 und 1716 cm⁻¹. Durch die Abwesenheit dieser Banden (**Abb. 47**, blau markiert) wird die erfolgreiche Abstraktion des HF-Moleküls bestätigt. Dazu passend konnten auch in den ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren von **11** keine Hinweise auf einen Hydrogendifluoridoliganden mehr erhalten werden.

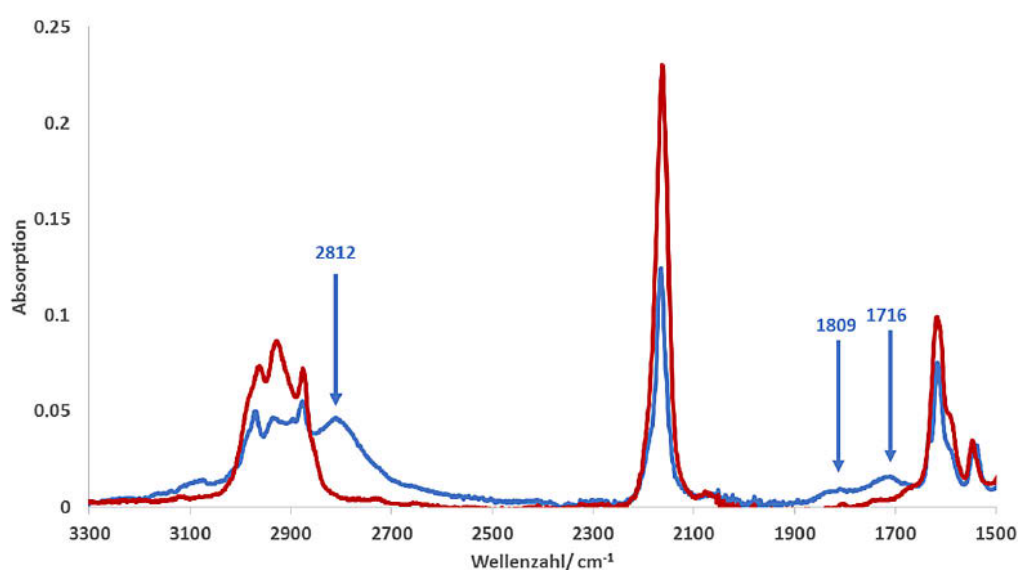


Abb. 47 Ausschnitt aus den IR-Spektren von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**, blau) und *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**11**, rot).

Das hochauflösende ESI-Massenspektrum bestätigt mit einem Signal mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 765.307$ für das Ion [M-F]⁺ die Zusammensetzung des Komplexes *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**11**). Das Signal gibt die erwartete Isotopenzusammensetzung wieder.

Die bevorzugte Anbindung des HF-Moleküls an das Fluoratom in *cis*-Position zum CNtBu in dem Hydrogendifluoridokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**) könnte in den π -Akzeptoreigenschaften des Isonitrilliganden begründet liegen.^[43] Somit sind *push-pull*-Wechselwirkungen mit dem metallgebundenen Fluoratom in *trans*-Stellung möglich.^[43] Der Isonitrilligand könnte dementsprechend die Elektronendichte am Metallzentrum und am

trans-ständigem Fluoridoliganden reduzieren.^[43] Dadurch könnten ungünstige elektrostatische und π -Wechselwirkungen verringert werden. Dies würde zu einer Stabilisierung der Metall-Fluor-Bindung führen. Zusätzlich könnte die geringere Elektronendichte an dem Fluoridoliganden *trans* zum CNtBu im Vergleich zu dem *cis*-positionierten erklären, warum die Bildung der Hydrogendifluorideinheit in *cis*-Stellung zum Isonitrilliganden favorisiert werden könnte.^[89]

3.2.8 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit tertiären Silanen

Des Weiteren wurden Silane in ihrer Reaktivität gegenüber dem Iridiumperoxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) untersucht. Silizium weist eine hohe Affinität zu Sauerstoff auf und scheint daher geeignet für die Aktivierung der Metall-Sauerstoff-Einheit. Die Reaktivität der tertiären Silane wird dabei von den Substituenten am Siliziumatom beeinflusst. Bei tertiären Alkyl- oder Arylsilanen wird im Allgemeinen dem siliziumgebundenen Wasserstoffatom ein hydridischer Charakter zugewiesen.^[56,90] Eine Ursache dafür liegt in der geringeren Elektronegativität des Siliziumatoms (1.74) im Vergleich zum Wasserstoffatom (2.20) und der metallischen Natur des Siliziumatoms begründet.^[56,90] In der organischen Synthese finden Alkyl- und Arylsilane wie HSiPh₃ unter anderem Anwendung als Reduktionsmittel. So werden zum Beispiel Alkohole protonenkatalysiert zu Alkanen reduziert, wobei sich Silanole oder auch Siloxane als Produkte ausbilden.^[90] Dagegen bewirken Alkoxy substituenten am Siliziumatom eine Umkehrung der Polarität. Die elektronegativen Sauerstoffatome bewirken einen negativen induktiven Effekt und führen zu einem elektrophilen Silizium- und einem eher protischen Wasserstoffatom.^[91] Eine Reaktion der beiden vorgestellten Varianten von tertiären Silanen mit der Peroxideinheit von **2a** ist generell denkbar. Interessant dabei ist, ob das Wasserstoffatom oder der Silylrest in dem jeweiligen Fall auf das Iridiumatom beziehungsweise auf die Sauerstoffeinheit übertragen werden. Das Silan könnte somit als Protonenlieferant oder Reduktionsmittel wirken.

Bei Reaktion des Iridiumperoxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit den Alkoxy silanen HSi(OMe)₃ und HSi(OEt)₃ und dem tertiären Arylsilan HSiPh₃ bei Raumtemperatur kann zunächst keine Produktbildung beobachtet werden. Triethoxysilan und Triphenylsilan zeigen auch bei Erwärmen keine Reaktivität gegenüber **2a**. Dagegen kann bei einer Umsetzung von **2a** mit einem Überschuss an HSi(OMe)₃ bei 60°C nach einigen

Stunden die Bildung von Komplex *cis,trans*-[Ir(H)₂{Si(OMe)₃}(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**12**) beobachtet werden (Abb. 48). Zusätzlich wird in geringer Konzentration eine weitere Verbindung, welche im Folgenden als **12*** bezeichnet wird, erhalten (im Verhältnis von ungefähr 3:1). Außerdem wird 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin in der Lösung nachgewiesen. Bei weiterem Erwärmen ist eine Zunahme der Signalintensitäten von **12*** in den NMR-Spektren und eine Abnahme von **12** erkennbar.

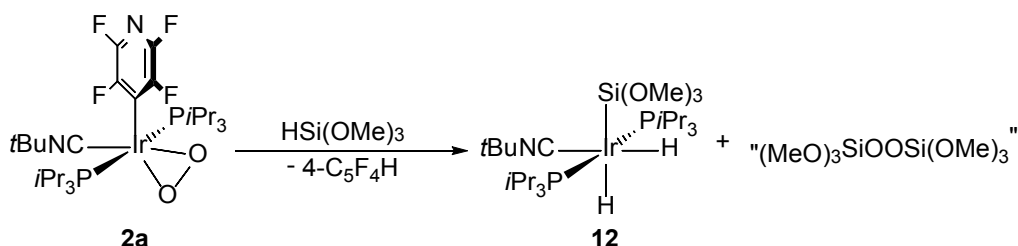


Abb. 48 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit HSi(OMe)₃ liefert *cis,trans*-[Ir(H)₂{Si(OMe)₃}(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**12**).

Die Struktur und Zusammensetzung der Verbindung *cis,trans*-[Ir(H)₂{Si(OMe)₃}(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**12**) wurde anhand von NMR- und IR-Spektroskopie sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie bestimmt.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von Komplex **12** weist ein Singulett bei $\delta = 33.2$ ppm auf. Somit liegen die beiden Phosphanliganden in *trans*-Anordnung zueinander vor. Im ¹H-NMR-Spektrum werden die dazugehörigen Protonen den Multiplettsignalen bei $\delta = 2.42$ und 1.28 ppm zugeordnet. Den Wasserstoffatomen des CNtBu-Liganden kann das Singulett bei $\delta = 1.18$ ppm zugewiesen werden. Für die Protonen der Methoxygruppen des Silylliganden kann ein Singulett bei $\delta = 3.74$ ppm detektiert werden. Die Zuordnung erfolgt anhand des ¹H-²⁹Si-HMBC-NMR-Spektrums. Des Weiteren werden für die beiden metallgebundenen Wasserstoffatome bei $\delta = -12.67$ und -14.23 ppm jeweils Dubletts von Triplets detektiert. Die ²J_{H,H}-Kopplungskonstante beträgt 5.0 Hz.^[41g,67a,67b,67d,67k,67m] Für beide Signale kann jeweils eine Kopplung zu zwei Phosphoratomen ermittelt werden mit einer Kopplungskonstante von ²J_{P,H} = 19.4 Hz ($\delta = -12.67$ ppm) beziehungsweise von ²J_{P,H} = 17.7 Hz ($\delta = -14.23$ ppm).^[41g,67a,67b,67d-1,68,71] Es kann demzufolge von zwei zueinander *cis*-ständigen Hydridoliganden ausgegangen werden, welche sich jeweils in *cis*-Position zu den Phosphanliganden befinden.

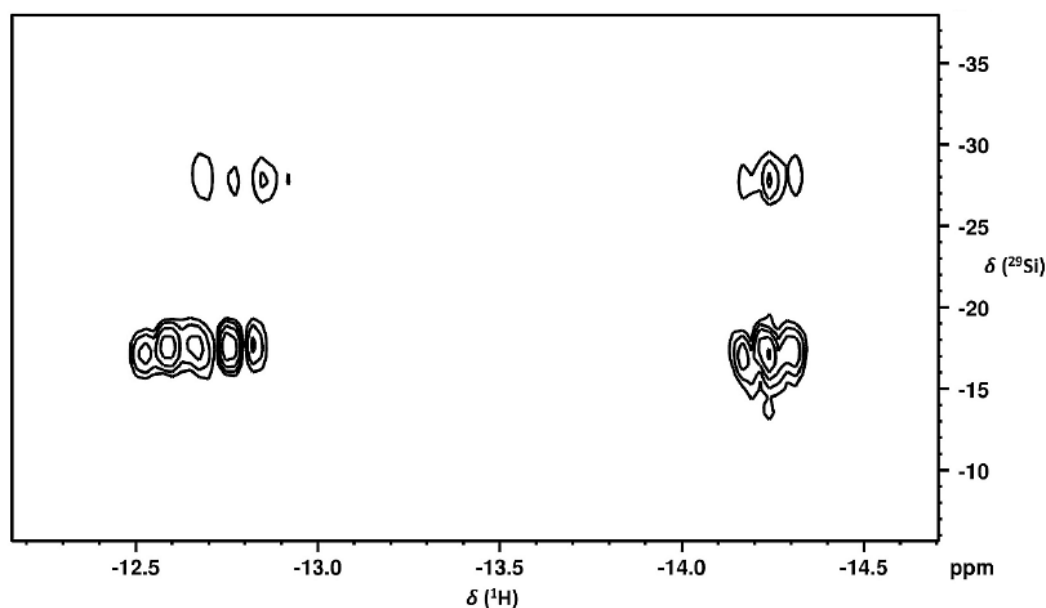


Abb. 49 Ausschnitt aus dem ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum von *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**12**) und dem Isomer **12***.

Das ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum zeigt eine Korrelation der beiden Hydridoliganden zu einem Signal in der ^{29}Si -Domäne bei $\delta = -17.4$ ppm (**Abb. 49**). Es lässt sich ebenfalls in Beziehung setzen mit dem Singulett für die Wasserstoffatome der Methoxysubstituenten bei $\delta = 3.74$ ppm in der ^1H -Domäne. Aufgrund dieser Korrelation kann die Koordination des $\text{Si}(\text{OMe})_3$ -Liganden am Iridiumatom bestätigt werden. Vergleichbare Resonanzsignale im ^{29}Si - beziehungsweise ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum weisen unter anderem die Iridiumverbindungen *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{H}_2)\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\delta = 3.6/-9.6$ ppm) und $[\text{IrCp}^*(\text{H})\{\text{Si}(\text{OEt})_2\text{OTf}\}(\text{PMe}_3)]$ ($\delta = -29.2$ ppm) auf.^[92]

Das IR-Spektrum von **12** zeigt eine starke Absorptionsbande für die CN-Streckschwingung des *tert*-Butylisonitrilliganden bei $\tilde{\nu} = 2139\text{ cm}^{-1}$, was das Vorliegen eines Iridium(III)-Komplexes bestätigt.^[41] Für die asymmetrische Streckschwingung der IrH_2 -Einheit wird eine schwache breite Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2069\text{ cm}^{-1}$ beobachtet.^[67b,67d,67g,67k-m]

Wird der isotopologe Komplex *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(^{18}\text{O}_2)(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2b**) mit $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ versetzt, so weist das IR-Spektrum der resultierenden Reaktionslösung eine zusätzliche Bande bei $\tilde{\nu} = 800\text{ cm}^{-1}$ auf. Dies ist ein für Peroxido-Verbindungen typischer Bereich und kann als Hinweis auf die Bildung von $(\text{MeO})_3\text{Si}^{18}\text{O}^{18}\text{Si}(\text{OMe})_3$ als gebildete Siliziumspezies gesehen werden.^[14b,29c,33g,33h,93] Die Bande für die O-O-Streckschwingung des ^{16}O -Äquivalents $(\text{MeO})_3\text{SiOOSi}(\text{OMe})_3$ wird von anderen Absorptionsbanden überlagert. Ein zusätzliches Indiz für das Vorliegen einer Bis(silyl)peroxidoverbindung liefern die NMR-Spektren. Das ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = -93.5$ ppm in der ^{29}Si -Domäne, welches mit

einem Singulett in der ^1H -Domäne bei $\delta = 3.56$ ppm korreliert. Diese Verschiebungen ähneln denen von $(\text{MeO})_3\text{SiOSi}(\text{OMe})_3$ (siehe unten) und könnten somit für eine strukturell und elektronisch ähnliche Verbindung wie $(\text{MeO})_3\text{SiOOSi}(\text{OMe})_3$ sprechen.^[94]

Das hochauflösende LIFDI-ToF-Massenspektrum der Reaktionslösung von der Umsetzung von *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2a**) mit Trimethoxysilan zeigt ein Signal für das Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 597$ für das Ion $[\text{M-H}\{-\text{Si}(\text{OMe})_3\}]^+$. Wird ein MS/MS-Experiment an der Masse des Molekülions $[\text{M}]^+$ ($m/z = 719$) durchgeführt, kann ebenfalls ein Peak für $m/z = 597$ detektiert werden. Damit konnte gezeigt werden, dass das Ion $[\text{M-H}\{-\text{Si}(\text{OMe})_3\}]^+$ aus dem Molekülion $[\text{M}]^+$ im Massenspektrometer durch Fragmentierung entsteht. Eine MS/MS-Messung an einer Masse von $[\text{M-H}]^+$ ($m/z = 718$) weist zusätzlich zu dem Signal bei $m/z = 597$ eines bei $m/z = 718$ auf. Es wird dem deprotonierten Molekülion $[\text{M-H}]^+$ zugeordnet und besitzt zusätzlich das erwartete Isotopenmuster. **Abb. 50** stellt das gemessene sowie simulierte Spektrum dar.

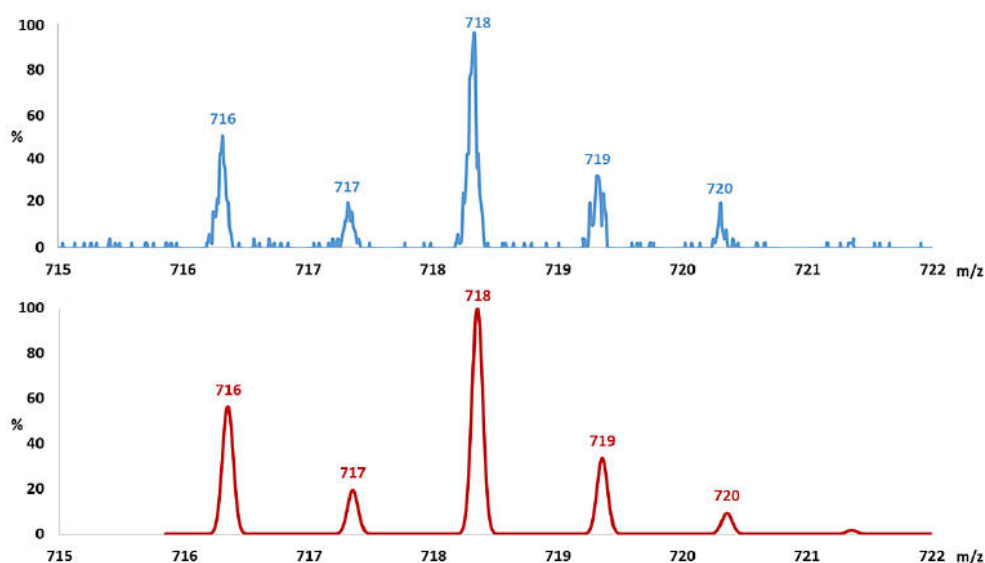


Abb. 50 Ausschnitt aus den gemessenen (blau) und simulierten (rot) LIFDI-Massenspektren von *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{CNtBu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**12**) für $[\text{M-H}]^+$.

Für die Verbindung **12*** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 33.0$ ppm detektiert. Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Multiplettsignale für die Protonen der *iso*-Propylsubstituenten bei $\delta = 2.42$ und 1.28 ppm und ein Singulett für die *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 1.15$ ppm zu erkennen. Die beiden metallgebundenen Wasserstoffatome werden den

Resonanzsignalen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -12.76$ und -14.23 ppm zugeordnet.^[41g,67,71,95] Die beiden *cis*-ständigen Hydridliganden koppeln untereinander mit einer $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante von 4.9 Hz.^[41g,67a,67d,67k,67m] Die Kopplung zu den beiden Phosphanen in *cis*-Stellung ruft jeweils ein Triplett mit $^2J_{\text{P,H}} = 19.5$ Hz für das Signal bei $\delta = -12.76$ ppm beziehungsweise $^2J_{\text{P,H}} = 17.8$ Hz für $\delta = -14.23$ ppm hervor.^[41g,67a,67d-l,68,71] Anhand des ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrums kann eine Korrelation der metallgebundenen Wasserstoffatome zu einem Signal bei $\delta = -27.5$ ppm in der ^{29}Si -Domäne beobachtet werden. Es steht ebenfalls im Zusammenhang mit einem Singulett bei $\delta = 3.75$ ppm in der ^1H -Domäne. Eine Integration der Methoxysignale im ^1H -NMR-Spektrum ist auf Grund der Überlagerung der verschiedenen Siliziumspezies schwierig. Es kann jedoch ein Hinweis darauf erhalten werden, dass die Singuletts der OMe-Gruppen von **12*** und **12** in einem Integralverhältnis von 6:9 vorliegen. Möglicherweise trägt der Silylligand in **12*** nur zwei Methoxygruppen. Im IR-Spektrum kann für das Isomer **12*** eine starke Streckschwingung für die CN-Einheit bei $\tilde{\nu} = 2147\text{ cm}^{-1}$ detektiert werden. Dies deutet auf die Oxidationsstufe +(III) für das Iridiumzentralatom hin.^[41] Anhand der analytischen Daten kann ein Strukturvorschlag für **12*** postuliert werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass **12*** eine zu sehr **12** ähnliche Struktur mit *trans*-angeordneten Phosphanliganden, zwei *cis* dazu positionierten untereinander *cis*-ständigen Hydriden, einem Silyl- sowie einem Isonitrilliganden aufweist. Womöglich unterscheiden sich beide Komplexe nur in ihrem Silylliganden. **12*** könnte statt eines $\text{Si}(\text{OMe})_3$ -Liganden einen $\text{SiH}(\text{OMe})_2$ -Liganden tragen. Substitutions- und Umlagerungsprozesse von Silylliganden an Übergangsmetallen sind in der Literatur bekannt.^[71,96] Eventuell kann ein breites Signal bei $\delta = 4.46$ ppm dem Si-H-Proton zugeordnet werden. Eine Integration der Signale für die siliziumgebundenen Substituenten ist aufgrund der Überlagerung der Resonanzen von diversen Siliziumverbindungen nicht möglich.

Sowohl anhand der ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektren als auch anhand der GC-Massenspektrometrie werden Tetramethoxysilan³ und Hexamethoxydisiloxan in der Reaktionsmischung identifiziert. Ersteres ergibt im ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 3.46$ ppm, welches mit dem Signal bei $\delta = -78.5$ ppm in der ^{29}Si -Domäne korreliert.^[94b,97] Letzteres zeigt einen Kreuzpeak bei $\delta = 3.53$ ppm in der ^1H - und $\delta = -85.7$ ppm in der ^{29}Si -Domäne.^[94] Für die Umsetzung von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(^{18}\text{O}_2)(\text{Cn}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2b**) mit $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ kann mittels GC-Massenspektrometrie ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 229$ für das Ion $[\text{M}-(\text{OMe})]^+$

³ Das $\text{Si}(\text{OMe})_4$ könnte bereits synthesebedingt in der Lösung enthalten sein oder aber durch Umlagerungsreaktionen am Silylliganden entstehen.

für die isotonenmarkierte Verbindung $(\text{MeO})_3\text{Si}^{18}\text{OSi}(\text{OMe})_3$ detektiert werden. Es können auch Hinweise auf das Molekülion $[\text{M}]^+$ mit $m/z = 260$ erhalten werden.

Das in der Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie detektierte Tetrafluorpyridin könnte über einen reduktiven Eliminierungsschritt unter Bildung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung aus einem Intermediat der Form *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})\{\text{OOSi}(\text{OMe})_3\}(\text{CNTBu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ entstehen. Dieser Komplex konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Eine solche Zwischenstufe wäre jedoch denkbar, da auch in anderen in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen (siehe Kapitel 4.2.1 und 4.2.4) und am Rhodium Hinweise auf solche Spezies erhalten werden konnten.^[29c,52b] Die Reaktion mit zwei weiteren Äquivalenten Trimethoxysilan würden dann zu dem Dihydridosilylkomplex *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{CNTBu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**12**) und $(\text{MeO})_3\text{SiOOSi}(\text{OMe})_3$ führen.

Der Iridiumethenkomplex *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ reagiert mit Trimethoxysilan über mehrere Wochen bei Raumtemperatur ebenfalls unter Abspaltung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin.^[92a] Als Produkt der Reaktion wird *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{H}_2)\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ erhalten.^[92a] Der Reaktionsverlauf konnte nicht vollständig aufgeklärt werden.^[92a] Für die Iridiumkomplexe *trans*- $[\text{Ir}(\text{OR})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) zeigt sich mit den Silanen HSiR'_3 ($\text{R}'_3 = \text{Me}_2\text{Ph}, \text{Ph}_3, (\text{OMe})_3$) eine ähnliche Reaktivität. Zunächst wird das Silan oxidativ addiert und es bilden sich bei tiefen Temperaturen die Hydridosilylintermediate $[\text{Ir}(\text{H})(\text{OR})(\text{SiR}'_3)(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$.^[98] Anschließend findet eine reduktive Eliminierung der Siloxane ROSiR'_3 statt und es bilden sich mutmaßlich Verbindungen der Form $[\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$.^[98] Diese konnten jedoch nicht nachgewiesen werden, da sie vermutlich sehr schnell mit einem weiteren Äquivalent Silan zu den Dihydridosilylkomplexen $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{SiR}'_3)(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ umgesetzt werden.^[98] Eine dazu ähnliche Reaktion beobachteten Milstein *et al.* bei der Umsetzung der Rhodium(I)-Phosphanverbindungen $[\text{Rh}(\text{R})(\text{PMe}_3)_n]$ (mit $\text{R} = \text{Me}, n = 4$ bzw. $\text{R} = \text{Ph}, n = 3$) mit verschiedenen Alkoxysilanen.^[99] Das Produkt der oxidativen Addition der Silizium-Wasserstoff-Bindung an das Rhodiumatom konnte nicht beobachtet werden.^[99] Vermutlich ist dieses nicht stabil und es läuft stattdessen eine reduktive Eliminierung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe Methan bzw. Benzol ab.^[99] Nach Addition eines weiteren Silans werden als Hauptprodukte die Hydridodisilylkomplexe $[\text{Rh}(\text{H})(\text{SiR}'_3)_2(\text{PMe}_3)_3]$ (mit $\text{R}'_3 = (\text{OEt})_3, \text{Me}(\text{OMe})_2$) erhalten.^[99] In einer Nebenreaktion werden Silane (RSiR'_3) aus dem Intermediat reduktiv eliminiert und es bilden sich die Dihydridosilylkomplexe $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiR}'_3)(\text{PMe}_3)_3]$.^[99]

3.3 Resümee

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Iridiumperoxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Hilfe von Brønstedsäuren aktiviert und Disauerstoff in zwei Schritten übergangsmetallvermittelt reduziert werden kann. Die Peroxideinheit von **2a** reagiert dabei als Nukleophil. Bei den Umsetzungen mit den Säuren HCl, CF₃COOH oder Pyridin·HF konnte die Bildung von Wasserstoffperoxid beobachtet werden. Der Iridium(I)-Ausgangskomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) wird dabei nicht zurückgebildet. Stattdessen bilden sich selektiv Iridiumverbindungen in der Oxidationsstufe +(III), welche durch die jeweiligen Säureanionen (Cl, CF₃COO, F) koordiniert werden. Die Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung zwischen dem Iridiumatom und dem Tetrafluorpyridylliganden bleibt dabei intakt und wird durch die Säuren nicht gebrochen. Eine vergleichbare Stabilität des fluorierten Liganden konnte für den Nickelkomplex *trans*-[Ni(2-C₅F₄N)(F)(PEt₃)₂] beobachtet werden. Bei der Reaktion mit HCl, HBF₄, HF und BF₃ wird der Tetrafluorpyridylligand nicht angegriffen, erst bei einem Überschuss HCl kann eine Abspaltung nach mehreren Tagen Reaktionszeit beobachtet werden.^[33d] Die Abspaltung von (nichtfluorierten) Kohlenwasserstoffliganden durch Protonierung mit Brønstedsäuren ist in der Literatur jedoch für Rhodium- und Iridiumverbindungen bekannt.^[58b-d]

Bei der Umsetzung von **2a** mit Ameisensäure werden dagegen als Produkte Wasser und der Carbonatokomplex *trans*-[Ir{κ²-(O,O)-OC(O)O}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**5a**) gebildet. Die Verbindungen *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**), *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8a**) sowie OPiPr₃ entstehen als Nebenprodukte während der Reaktion. Die Komplexe **6a** und **8a** wurden ebenfalls auf unabhängigem Weg dargestellt.

Wird **2a** mit Trimethoxysilan umgesetzt, bildet sich der Dihydridosilylkomplex *cis,trans*-[Ir(H)₂{Si(OMe)₃}(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**12**) und höchstwahrscheinlich Bis(trimethoxysilyl)peroxid als Produkt der Reduktion des Disauerstoffs. Im Unterschied zu den oben erwähnten Reaktionen mit den Brønstedsäuren wird dabei jedoch eine Abspaltung des Tetrafluorpyridylliganden beobachtet.

Im Hinblick auf die Entwicklung eines Kreisprozesse für die Aktivierung und Reduktion beziehungsweise Übertragung von Disauerstoff könnte der Wechsel von Brønsted- zu Lewisäuren daher neue Reaktionspfade und Reaktivitäten eröffnen. Eine Rückgewinnung des Iridium(I)-Komplexes **1** soll möglichst ebenfalls angestrebt werden.

4 Reaktivität eines Iridiumperoxidokomplexes gegenüber Lewissäuren

4.1 Einleitung

Neben Brønstedtsäuren können Elektrophile, wie Trimethylsilylchlorid, oder Lewissäuren, wie zum Beispiel Borane oder Scandiumverbindungen, eine Möglichkeit darstellen, um die nukleophile Peroxidoeinheit von elektronenreichen Übergangsmetallkomplexen zu aktivieren.^[29a-c,33g,33h,93d,100] So konnten Otsuka und Mitarbeiter aus der Umsetzung von Platinkomplexen $[\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{P}\{\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\}_3$) mit den organischen Elektrophilen Tritylbromid (Trityl = Triphenylmethyl) oder Benzoylbromid bei -20°C die entsprechenden Alkylperoxidoverbindungen $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{OOR})(\text{L})_2]$ ($\text{R} = \text{Trityl}$, Benzoyl) erhalten (**Abb. 51**).^[93d] Der Komplex $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{OOC}(\text{O})\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ ist in der Lage, sowohl Triphenylphosphan als auch Norbornen zu monooxygenieren, wobei neben dem Phosphanoxid beziehungsweise Epoxid die Verbindung $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ erhalten wird.^[93d]

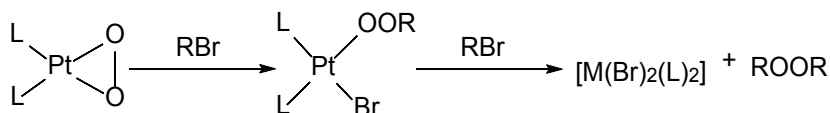


Abb. 51 Aktivierung der Peroxidoeinheit des Komplexes $[\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{P}\{\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\}_3$) durch die Elektrophile RBr und Bildung von Bisalkylperoxidverbindungen ROOR ($\text{R} = \text{Trityl}$, Benzoyl).^[93d]

Die Autoren diskutieren für die Reaktion des Elektrophils mit dem Peroxidokomplex zwei Möglichkeiten.^[93d] Zum einen könnte ein direkter Angriff am Peroxidoliganden mit Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungsbruch stattfinden.^[93d] Zum anderen ist eine Insertion in die Metall-Sauerstoffbindung denkbar.^[93d] Beide Varianten können durch Isotopenmarkierungsexperimente unterschieden werden, wobei letztere häufiger anzutreffen ist.^[93d] So konnte für den Rhodiumkomplex *trans*-

$[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PEt}_3)_2]$ mittels Verwendung der ^{17}O -markierten Peroxidoverbindung und $^{13}\text{CO}_2$ eine Bevorzugung der Insertion des Kohlenstoffdioxids in die Rhodium-Sauerstoff-Bindung gegenüber der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung gezeigt werden.^[52b] Für den Übergangszustand des ersten Angriffs eines Elektrophils an den quadratisch-planaren Platinperoxidokomplexen $[\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}\{\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\}_3$) diskutieren Otsuka und Mitarbeiter drei Möglichkeiten (**Abb. 52**).^[93d] Möglichkeit **II** würde bei einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Reaktion auftreten, Variante **III** stellt einen cyclischen Übergangszustand dar (**Abb. 52**).^[93d] Rückschlüsse können wiederum durch Umsetzungen von isotope markierten Peroxidokomplexen mit optisch aktiven Alkylhalogeniden erhalten werden.^[93d] Für die oben beschriebenen Reaktionen der Platinkomplexe $[\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}\{\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\}_3$) postulieren die Autoren, dass der Übergangszustand **II** auftritt, jedoch sind prinzipiell auch die anderen Varianten möglich (**Abb. 52**).^[93d] Die asymmetrische Schwingung der Metall-Sauerstoff-Einheit sollte dabei die Energie des asymmetrischen angeregten Zustands herabsetzen, wodurch eine Deformation dieser Einheit hin zu einer asymmetrischen η^2 -Koordination des Peroxidoliganden erleichtert würde.^[93d] Das Elektrophil würde dann am distalen, elektronenreicheren Sauerstoffatom angreifen.^[93d]

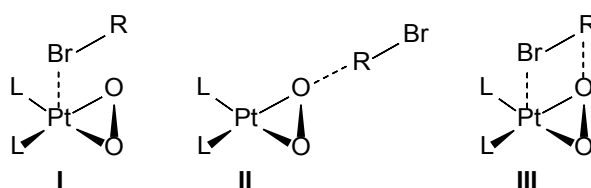


Abb. 52 Mögliche Übergangszustände für die Umsetzung der Platinkomplexe $[\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}\{\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\}_3$) mit den organischen Elektrophilen RBr ($\text{R} = \text{Trityl}, \text{Benzoyl}$).^[93d]

Kochi *et al.* gelang die Aktivierung desselben Platinperoxidokomplexes mit Hilfe verschiedener Acylchloride, welche ebenfalls PPh_3 , Norbornen und zusätzlich Cyclohexen oxygenieren können.^[100a] Eine Umsetzung mit ClSiMe_3 war jedoch nicht erfolgreich.^[100a] Dagegen zeigt Trimethylsilylchlorid eine Reaktivität gegenüber einem Molybdänoxidobisperoxidokomplex und der Rhodiumperoxidoverbindung *trans*- $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PEt})_2]$.^[29c,100b] Für den Molybdänkomplex $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2\{2\text{-(1-Octyl-3-pyrazolyl)pyridin}\}]$ wird ein Angriff des Silans an einer der beiden Peroxideinheiten

angenommen und die Bildung eines OOSiMe_3 -Liganden postuliert, jedoch erfolgte keine ausreichende Charakterisierung der Reaktionsprodukte.^[100b]

Die Lewisäure Scandiumtriflat ermöglicht die Umsetzung des luftstabilen Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{TCM})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$ ($\text{TCM} = 1,4,8,11\text{-}N$ -Tetramethyl-tetraazacyclotetradecan) mit Disauerstoff in Gegenwart von Natriumtetraphenylborat zu der Eisen(IV)-Oxidospezies $[\text{Fe}(\text{O})(\text{TCM})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$ (**Abb. 53**).^[100d] Dabei diskutieren die Autoren zunächst die Bildung eines Eisen(III)-Peroxidokomplexes und anschließend eine symmetrische Koordination des lewisacidischen Scandiumions an die Peroxidoeinheit mit darauffolgender Bildung der Oxidoverbindung (**Abb. 53**).^[100d]

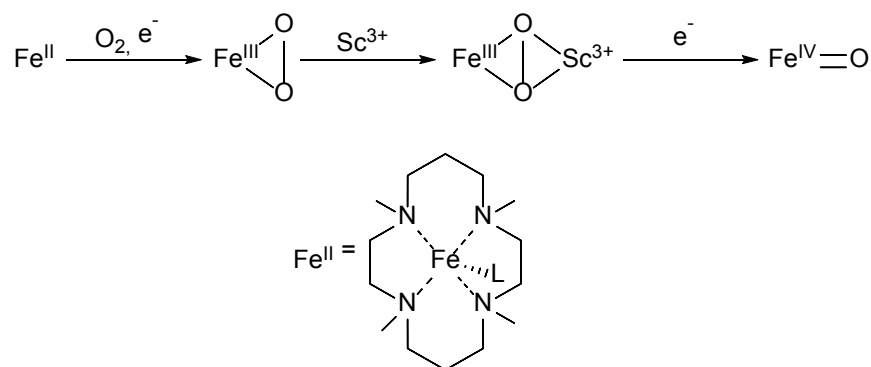


Abb. 53 Postulierter Mechanismus zur Reaktion eines Eisen(II)-Komplexes ($\text{L} = \text{NCCH}_3$) mit Disauerstoff in Gegenwart von NaBPh_4 und $\text{Sc}(\text{OTf})_3$.^[100d]

Die Verwendung von Scandiumtriflat stellt ebenfalls ein Beispiel dafür dar, wie der Wechsel von Brønsted- zu Lewisäuren Einfluss auf die Reaktivität und Produktbildung haben kann.^[101] In Gegenwart von HOTf und Ferrocen geht der Kupferkomplex $[\text{Cu}(\text{tmpa})(\text{NCCH}_3)]$ ($\text{tmpa} = \text{Tris}\{2\text{-pyridylmethyl}\}\text{amin}$) mit Disauerstoff eine Vier-Elektronen-Reduktion zu Wasser ein.^[101] Wird dagegen $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ verwendet, findet eine Zwei-Elektronen-Reduktion statt und als Produkt wird das entsprechende Scandiumperoxid $[\text{Sc}(\text{O}_2)]^+$ gebildet.^[101]

Bei der oxidativen Homokupplung von Arylboronsäuren und -estern mit Hilfe von Palladiumkatalysatoren in Gegenwart von Disauerstoff spielen Peroxidokomplexe eine Schlüsselrolle, welche ausgehend von den entsprechenden Palladium(0)-Verbindungen und dem Oxidationsmittel Disauerstoff erhalten werden.^[100e] Im nächsten Schritt wird die Peroxidoeinheit durch die Borverbindung aktiviert.^[100e] Dabei erfolgt vermutlich zunächst die Koordination des lewisacidischen Boratoms an eines der beiden metallgebundenen

Sauerstoffatome (**Abb. 54**).^[100e] Hinweise auf eine solche Spezies konnten Amatore, Jutand und Mitarbeiter anhand von NMR-spektroskopischen Daten sowie DFT-Rechnungen und kinetischen Untersuchungen gewinnen.^[100e] Des Weiteren legt die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nahe, dass die Reaktion verlangsamt wird, je mehr die Lewisacidität der Borverbindung sinkt.^[100e] Mit einem zweiten Äquivalent der Borsäure (oder des Borsäureesters) würde sich eine Verbindung der allgemeinen Form $[\text{Pd}(\text{Ar})\{\eta^1\text{-OOB}(\text{OR})_2\text{L}_2\}]$ ($\text{Ar} = \text{Aryl}$; $\text{R} = \text{H, Alkyl}$; $\text{L}_2 = (\text{PPh}_3)_2$, Chelatphosphan) bilden, während die anfänglich koordinierte Borverbindung wieder frei wird.^[100c,100e] Ausgehend von einem solchen Intermediat verläuft die Reaktion über eine Diarylspezies $[\text{Pd}(\text{Ar})_2\text{L}_2]$ zu den entsprechenden Homokupplungsprodukten.^[100c,100e] Für die Reaktion mit Borsäureestern postulieren Yoshida *et al.* außerdem die Bildung einer Verbindung $(\text{RO})_2\text{BOOB}(\text{OR})_2$, welche jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.^[100c]

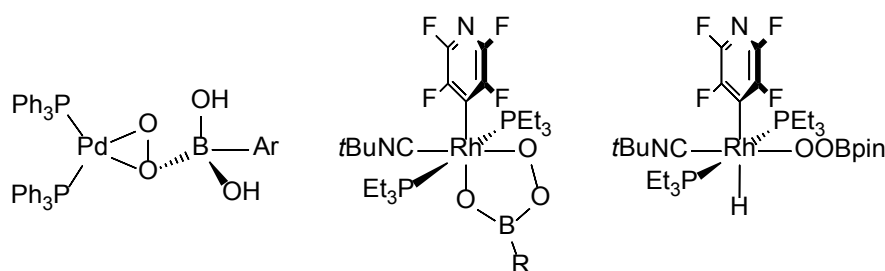


Abb. 54 Postulierte und charakterisierte Spezies aus der Reaktion von Peroxidoverbindungen mit Borsäuren und Borsäureestern ($\text{Ar} = \text{Aryl}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, C_6F_5).^[33g,33h,100c]

Am Rhodium konnte ein Intermediat mit einer Metallatrioxoborolaneinheit $[\text{Rh}\{\kappa^2\text{-(O,O)-OOB}(\text{C}_6\text{R}_5)\text{O}\}]$ ($\text{R} = \text{F, H}$) bei der Umsetzung von *trans*- $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PEt}_3)_2]$ mit den Arylboronsäuren $(\text{C}_6\text{R}_5)\text{B}(\text{OH})_2$ charakterisiert und für $\text{R} = \text{H}$ auch isoliert werden (**Abb. 54**).^[33g] Im Fall des fluorierten Derivats erfolgt in Gegenwart von Wasser eine Abspaltung von Pentafluorbenzol und es bildet sich der Komplex *trans*- $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\{\kappa^2\text{-(O,O)-OOB}(\text{OH})\text{O}\}(\text{CNtBu})(\text{PEt}_3)_2]$.^[33g] Die metallgebundene Sauerstoffeinheit des Rhodiumperoxidokomplexes kann ebenfalls bei -80°C durch Pinacolboran HBpin ($\text{pin} = \text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$) aktiviert werden.^[33h] Es wird der in **Abb. 54** dargestellte Rhodiumperoxoboratkomplex *trans*- $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})(\text{OOBpin})(\text{CNtBu})(\text{PEt}_3)_2]$ erhalten.^[33h] Vermutlich findet zunächst eine Wechselwirkung der Lewissäure HBpin mit einem Sauerstoffatom des Peroxidoliganden und anschließend eine Migration des

Wasserstoffatoms vom Bor zum Rhodium statt.^[33h] Des Weiteren kann die starke Lewisäure Trispentafluorphenylboran eingesetzt werden, um den Peroxidokomplex *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PEt)₂] in Gegenwart von Diwasserstoff zu Wasser (in Form des Addukts H₂O·B(C₆F₅)₃) und dem Rhodium(I)-Komplex *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PEt)₂] zu reduzieren.^[29b] Hierbei wird, wie zuvor bereits beschrieben, zunächst eine Koordination des Boratoms an einem metallgebundenen Sauerstoffatom angenommen.^[29b] Für den nächsten Schritt wird dann eine Öffnung der Metall-Sauerstoff-Bindung postuliert.^[29b] Darüber hinaus wurde die Reaktivität des Trispentafluorphenylborans gegenüber der Molybdänverbindung [MoO(O₂){η²-PhN(O)C(O)Ph}₂] untersucht.^[100f] Für diesen Fall wurde postuliert, dass das Boran bevorzugt an die Peroxideinheit und nicht an den Oxidoliganden koordiniert.^[100f]

Insgesamt sind die Beispiele, in denen ein elektronenreicher, später Übergangsmetallperoxidokomplex durch eine Lewisäure aktiviert wird, jedoch nicht zahlreich. Für entsprechende Iridiumverbindungen konnten keine Beispiele in der Literatur gefunden werden. Vor diesem Hintergrund scheint die Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Elektrophilen und Lewisäuren von großem Interesse.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Reaktivität von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) gegenüber Trimethylsilylchlorid

Halogensilane wie das Trimethylsilylchlorid zeichnen sich ähnlich wie Alkoxysilane durch elektronenziehende Substituenten aus, welche einen negativen induktiven Effekt erzielen.^[90-91] Dadurch ist das Siliziumatom von Halogensilanen elektrophil und somit für nukleophile Substitutionen leichter zugänglich.^[102] Dabei wird das Halogenatom ausgetauscht.^[102] Daraus ergibt sich der Einsatz dieser Verbindungen als Schutzgruppen für Alkohole in Gegenwart einer Base in der organischen Chemie.^[90,102] Bei einer Reaktion von Halogensilanen mit Sauerstoffnukleophilen wie Wasser, Alkoholen, Epoxiden oder Ketonen findet der Angriff des Siliziumatoms am Sauerstoffatom statt.^[102] Die SiR₃-Einheit (mit R = Alkyl) kann somit als Protonenäquivalent angesehen werden. Es wird angenommen, dass diese Substitutionsreaktionen nach einem S_N2-Mechanismus ablaufen.^[102] Im Fall der Iridiumalkoxyverbindungen *trans*-[Ir(OR)(CO){P(4-CH₃-C₆H₄)₃]₂] (R = Me, Ph) findet dementsprechend eine Reaktion des Siliziumatoms von Trimethylsilylchlorid mit dem nukleophilen Alkoxyliganden statt.^[98] Es bildet sich der Chloridokomplex *trans*-[Ir(Cl)(CO){P(4-CH₃-C₆H₄)₃]₂] und das entsprechende Siloxan ROSiMe₃ (R = Me, Ph).^[98] Auch hier wird ein S_N2-Mechanismus angenommen.^[98]

Das Ziel war nun zu untersuchen, ob die Sauerstoffeinheit des Komplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) ebenfalls durch Elektrophile oder Lewissäuren aktiviert werden kann. Zunächst lag der Fokus auf der Untersuchung der Reaktivität der nukleophilen Peroxidoeinheit von **2a** gegenüber dem Elektrophil ClSiMe₃, auch unter dem Gesichtspunkt des Vergleichs mit der Brønstedsäure HCl.

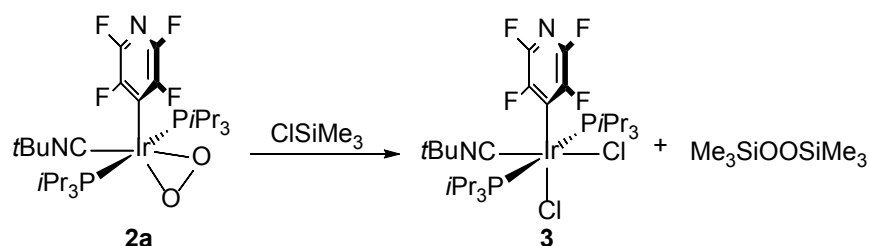


Abb. 55 Trimethylsilylchlorid reagiert mit *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(*Pi*Pr₃)₂] (**2a**) zu dem Dichloridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(*Pi*Pr₃)₂] (**3**) und Bis(trimethylsilyl)peroxid.

Wird eine Lösung des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(*Pi*Pr₃)₂] (**2a**) mit ClSiMe₃ versetzt, kann bei Raumtemperatur schon nach wenigen Minuten eine Verfärbung der Lösung beobachtet werden. Als Hauptprodukte werden der Iridium(III)-Dichloridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(*Pi*Pr₃)₂] (**3**) und Bis(trimethylsilyl)peroxid (**Abb. 55**) erhalten, nebst einigen Nebenprodukten in sehr geringer Konzentration. Verbindung **3** wird ebenfalls bei der Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(*Pi*Pr₃)₂] (**2a**) mit der Brønstedtsäure HCl gebildet, zusammen mit H₂O₂ (Kapitel 3.2.1). Die Reaktion von **2a** mit ClSiMe₃ ist somit vergleichbar zu der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen. Während der Reaktion bildet sich zusätzlich ein feiner, heller Niederschlag. Dieser ist weder in eher unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Dichlormethan und Hexan noch in polaren wie Acetonitril und Wasser löslich. Dies könnte auf die Bildung von oligomeren oder polymeren Siloxanen hindeuten. Im Gegensatz zu der Darstellung ausgehend von HCl ist der Komplex **3** in der Reaktionslösung nicht stabil. Grund hierfür ist eventuell eine weitere Reaktion mit dem Bis(silyl)peroxid oder überschüssigem ClSiMe₃.

Der Dichloridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(*Pi*Pr₃)₂] (**3**) wird anhand seiner NMR-spektroskopischen Daten identifiziert (siehe dazu Kapitel 3.2.1). Die Charakterisierung der Verbindung Me₃SiOOSiMe₃ erfolgt mittels NMR-Spektroskopie und GC-Massenspektrometrie. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt das Bis(silyl)peroxid ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ = 0.11 ppm für die Protonen der Methylgruppen. Die Zuordnung dieses Resonanzsignals ist anhand einer authentischen Probe und Vergleich mit der Literatur möglich.^[103] Zusätzlich kann das Bis(silyl)peroxid mit Hilfe der GC-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Es wird der Peak für das Molekülion bei *m/z* = 178 detektiert.

Wird das Silan ClSiMe_3 bei -30°C zu einer Lösung von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) in deuteriertem Toluol gegeben, kann nach 15 min ein Intermediat (**13**) der Reaktion mit Hilfe der NMR-Spektroskopie detektiert werden. Für die Phosphanliganden kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = -3.3$ ppm für **13** beobachtet werden, wie in **Abb. 56** dargestellt ist.

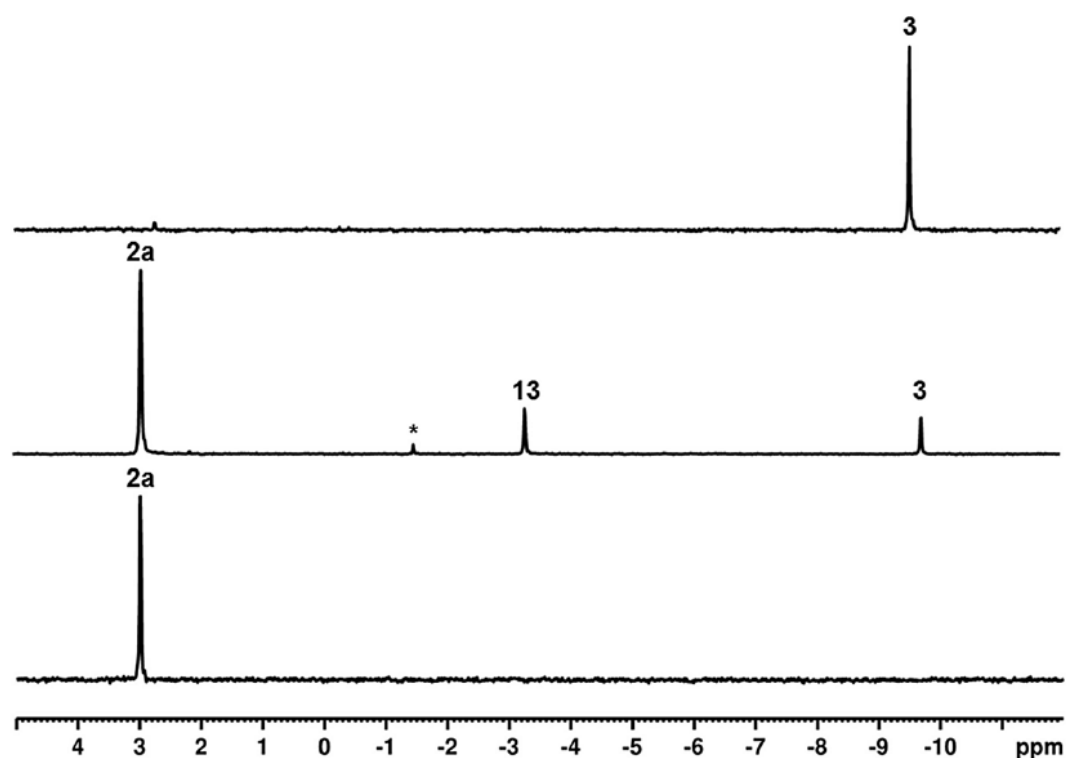


Abb. 56 Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von der Ausgangsverbindung *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**, unten), der Reaktionslösung mit dem Intermediat **13** nach 15 min bei Raumtemperatur (Mitte, * kennzeichnet eine unbekannte Verunreinigung) und dem Produktkomplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{Cl})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**3**, oben).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist für die Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden vier Multiplettsignale bei $\delta = -98.4, -99.9, -114.4$ und -119.4 ppm auf. In dem mittleren Spektrum von **Abb. 57** ist gezeigt, dass nach fünf Minuten neben der Ausgangsverbindung **2a** das Intermediat **13** sowie bereits der Produktkomplex **3** vorliegen. Im ^1H -NMR-Spektrum werden den Protonen der *iso*-Propylsubstituenten von **13** die Multiplettsignale bei $\delta = 2.79$ und 1.23 ppm zugeordnet. Die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppe rufen ein Resonanzsignal

bei $\delta = 1.02$ ppm hervor. Für die Protonen der Trimethylsilyleinheit von Komplex **13** wird ein Singulett bei $\delta = 0.18$ ppm detektiert. Eine Integration der Signale ist aufgrund der Überlappung mit den Resonanzen von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) und *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**), welche gleichzeitig in der Reaktionsmischung vorliegen, nicht möglich.

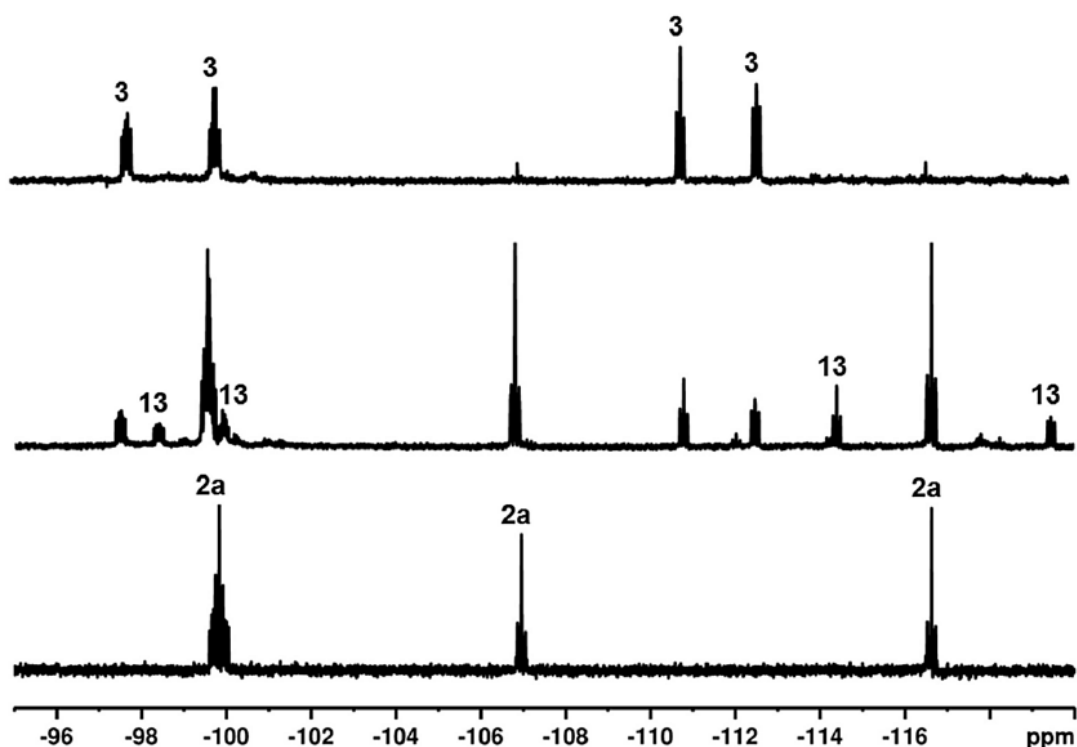


Abb. 57 Ausschnitte aus den ¹⁹F-NMR-Spektren von **2a** (unten), der Reaktionslösung nach 15 min bei Raumtemperatur mit dem Intermediat **13** (Mitte) und **3** (oben).

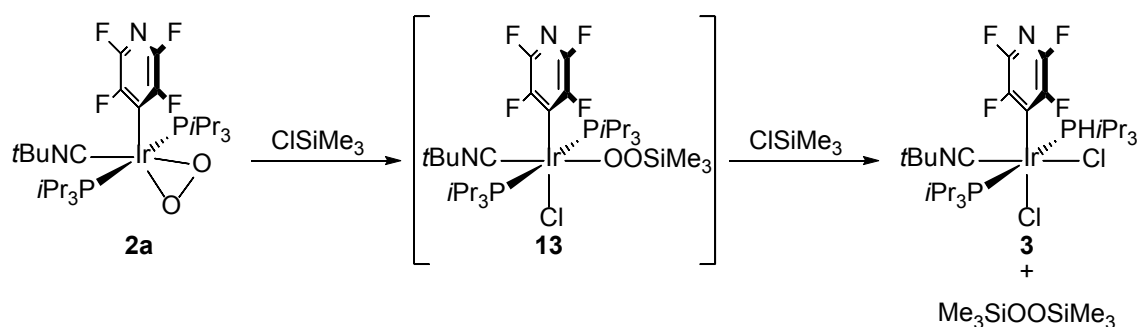


Abb. 58 Bildung und Verbrauch des postulierten Intermediates **13** in der Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit ClSiMe₃.

Aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten wird für das gebildete Intermediat **13** die Zusammensetzung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OOSiMe₃)(CNtBu)(PiPr₃)₂] vorgeschlagen (**Abb. 58**). Diese Annahme wird ebenfalls durch den vergleichbaren Reaktionsverlauf bei der Umsetzung des Rhodiumkomplexes *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PEt)₂] mit ClSiMe₃ gestützt.^[29c] Als Intermediat wurde bei dieser Reaktion der Silylperoxidokomplex *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(Cl)(OOSiMe₃)(CNtBu)(PEt₃)₂] bei -60°C beobachtet, welcher ab 0°C mit einem weiteren Äquivalent ClSiMe₃ in das Bis(trimethylsilyl)peroxid und die Dichloridoverbindung *cis,trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PEt)₂] übergeht.

4.2.2 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Yttriumchlorid

Nach der erfolgreichen Aktivierung der Sauerstoffeinheit von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) durch das elektrophile Halogensilan ClSiMe₃ sollte im nächsten Schritt die Reaktivität des Peroxidokomplexes **2a** gegenüber Lewisäuren untersucht werden. Als geeignet erscheinen Yttriumverbindungen, da diese Einsatz als lewisacide Katalysatoren finden.^[104] Das harte, elektropositive Yttriumion Y³⁺ reagiert vorzugsweise mit ebenfalls harten Lewisbasen und besitzt somit eine gewisse Oxophilie.^[56,105] Aus diesem Grund wurde Yttrium(III)-chlorid als geeignetes Reagenz für die Umsetzung mit der Iridiumverbindung **2a** ausgewählt.

Yttrium(III)-chlorid reagiert mit dem Komplex **2a** in THF innerhalb eines Tages trotz der geringen Löslichkeit von YCl₃. Zu Beginn der Reaktion wurden Ultraschallbedingungen eingesetzt, um die Löslichkeit und somit die Reaktivität von YCl₃ zu erhöhen. Als Produkt wird

der in Kapitel 3.2.1 beschriebene Dichloridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**3**) nach Extraktion mit Benzol aus der erhaltenen Suspension isoliert (**Abb. 59**).

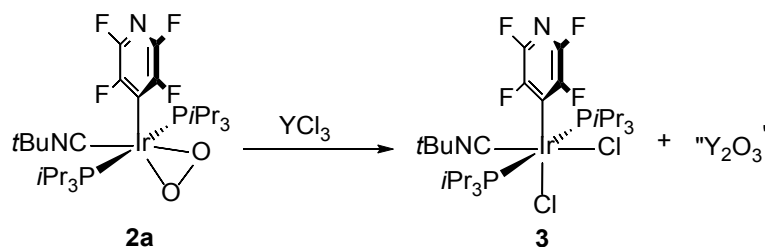


Abb. 59 Umsetzung von **2a** mit der Lewisäure YCl₃.

Die Verbindung wird anhand von NMR- und IR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie identifiziert. Damit wurde in einer ersten Umsetzung gezeigt, dass die Iridium-Sauerstoff-Bindung des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) durch eine Lewisäure gespalten werden kann.

Vermutlich handelt es sich bei dem zweiten Produkt der Reaktion um Yttriumoxid. Der entstandene farblose Rückstand konnte durch den Einsatz von polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln nicht wieder in Lösung gebracht werden und war daher für NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen nicht zugänglich. Einen Hinweis liefert eine Bestimmung der Chlorgehalte, die einen Wert von 17.4 % ergibt. Der Anteil in dem Feststoff lässt sich mit einem Gemisch aus Y₂O₃ und YCl₃ in einem Verhältnis von 2:1 ungefähr in Übereinstimmung bringen, welches einen theoretischen Wert von 16.4 % aufweist. Das Vorhandensein von Chlor bzw. YCl₃ in der Probe könnte durch den Überschuss an Chloridionen im Vergleich zu Sauerstoffatomen bei einem Einsatz von einem Äquivalent YCl₃ in der Synthese erklärt werden. Die schlechte Löslichkeit der Lewisäure und dementsprechend ein unvollständiger Umsatz wäre ebenfalls ein mögliches Szenario. Gegen die Bildung des Yttriumoxychlorids YClO spricht neben dem zu geringen Chlorgehalt die Tatsache, dass sich YClO erst bei hohen Temperaturen aus YCl₃ bildet.^[106]

4.2.3 Studien zur Reaktivität von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) gegenüber Bortrihalogenid-Reagenzien

Als weitere Lewissäure wurde Bortrichlorid eingesetzt. Mit dieser Verbindung sollte untersucht werden, ob Borane eine Möglichkeit darstellen, eine Peroxidoeinheit zu aktivieren. Wird die Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit BCl₃ als Hexanlösung umgesetzt, wird nach zehn Minuten ein vollständiger Umsatz von **2a** beobachtet sowie die Bildung eines farblosen Niederschlags (**Abb. 60**). Als Produkte konnten der Dichloridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**) und das Addukt Cl₃B·OPiPr₃ anhand des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums der Lösung nachgewiesen werden. Verbindung **3** wurde eindeutig anhand von NMR- und IR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie identifiziert (siehe Kapitel 3.2.1). Die Reaktionslösung ist für einige Stunden stabil. Nach drei Tagen ist *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**) noch zu ca. 50 % nachweisbar. Die Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte konnte nicht aufgeklärt werden.

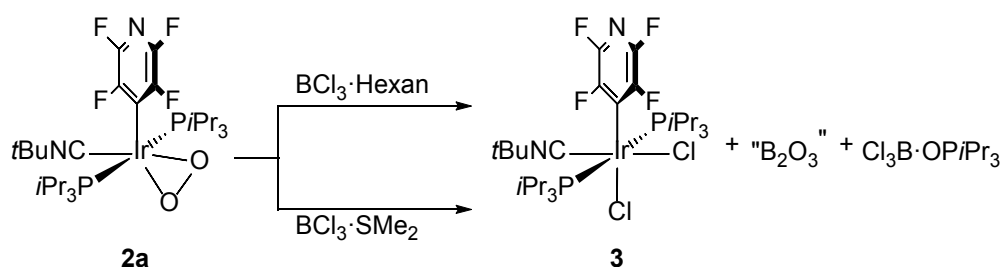


Abb. 60 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit BCl₃ als Hexanlösung oder Dimethylsulfidaddukt.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird für das Bortrichloridaddukt Cl₃B·OPiPr₃ ein Dublett bei $\delta = 5.7$ ppm mit einer Kopplungskonstante $^2J_{P,11B} = 3$ Hz beobachtet. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird ein breites Multiplett bei $\delta = 87$ ppm erhalten. Vermutlich entsteht das Phosphanoxid in einer Nebenreaktion auf ähnliche Weise wie in Kapitel 2.2.2 diskutiert und wird anschließend von freiem Bortrichlorid koordiniert.

Wird der Rückstand der Reaktionslösung in Aceton suspendiert, kann eine zusätzliche Spezies im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 21$ ppm detektiert werden. Der Vergleich mit einer authentischen Probe ergibt, dass dieses Resonanzsignal Borsäure zugeordnet werden kann.

Somit handelt es sich bei dem farblosen Niederschlag höchstwahrscheinlich um B_2O_3 , welches in Lösung $B(OH)_3$ ergibt.^[56]

Mit dem Einsatz des Dimethylsulfidaddukts $BCl_3 \cdot SMe_2$ sollte überprüft werden, ob zusätzlich zu der Aktivierung der Peroxideinheit auch die Übertragung eines oder mehrerer Sauerstoffatome auf ein Substrat, in diesem Fall das Dimethylsulfid, möglich ist. Sulfide wie das SMe_2 oder Thioanisol ($PhSMe$) stellen geeignete Testsubstrate für Oxygenierungsreaktionen dar, da sie luftstabil sind und durch geeignete Reagenzien zum Beispiel zu den Sulfoxiden $PhS(O)Me$ oder $S(O)Me_2$ oxidiert werden können.^[107]

Die Umsetzung des Peroxidokomplexes *trans*- $[Ir(4-C_5F_4N)(O_2)(CNtBu)(P^iPr_3)_2]$ (**2a**) mit $BCl_3 \cdot SMe_2$ liefert analog zu der Reaktion mit der Hexanlösung des Bortrichlorids die Verbindung *cis,trans*- $[Ir(4-C_5F_4N)(Cl)_2(CNtBu)(P^iPr_3)_2]$ (**3**) als Hauptprodukt (**Abb. 60**). Des Weiteren werden einige Nebenprodukte in geringer Konzentration detektiert. Hinweise auf eine Oxygenierung des Dimethylsulfids konnten weder anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen noch durch GC-Massenspektrometrie erhalten werden. Im Gegensatz zu der Reaktion mit $BCl_3 \cdot Hexan$ läuft beim Einsatz von $BCl_3 \cdot SMe_2$ der Abbau von Komplex **3** deutlich schneller ab. Schon nach einem Tag können die charakteristischen Signale für **3** in den NMR- und IR-Spektren nicht mehr beobachtet werden.

Die erfolgreiche Reaktion von Verbindung **2a** mit Bortrichlorid zu *cis,trans*- $[Ir(4-C_5F_4N)(Cl)_2(CNtBu)(P^iPr_3)_2]$ (**3**) wirft die Frage auf, ob mit Verwendung des analogen Bortrifluorids ebenfalls die Sauerstoffeinheit von Komplex **2a** aktiviert werden kann. Dies könnte einen alternativen Zugang zu dem Difluoridokomplex *cis,trans*- $[Ir(4-C_5F_4N)(F)_2(CNtBu)(P^iPr_3)_2]$ (**11**) darstellen. Wird eine Lösung von *trans*- $[Ir(4-C_5F_4N)(O_2)(CNtBu)(P^iPr_3)_2]$ (**2a**) in deuteriertem Benzol mit dem Ether-stabilisierten $BF_3 \cdot OEt_2$ versetzt, kann im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ($\delta = 78.6$ ppm) und im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta = -1$ ppm) jedoch nur das Addukt $F_3B \cdot OP^iPr_3$ als Hauptprodukt detektiert werden.

Bei einer Umsetzung von **2a** mit einem Gemisch aus P^iPr_3 und $BF_3 \cdot OEt_2$ kann dagegen ein anderer Reaktionsverlauf beobachtet werden. Die Verbindung **11** wird nicht als Produkt gebildet. Stattdessen werden nach Aufarbeitung $F_3B \cdot OP^iPr_3$, OP^iPr_3 sowie ein Hauptprodukt anhand der NMR-spektroskopischen Daten nachgewiesen. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.2$ ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{P,F} = 28$ Hz für die Phosphanliganden der unbekannten Spezies detektiert. Diese Kopplung kann im ^{19}F -NMR-Spektrum auf dem Signal für das metallgebundene Fluoratom bei $\delta = -355.7$ ppm wiedergefunden werden. Zusätzlich zeigt das Resonanzsignal des Fluoridoliganden eine Dublettaufspaltung mit einer Kopplungskonstante

von $J_{F,F} = 74$ Hz. Analog zu den Verbindungen *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**) (Kapitel 3.2.6) und *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**11**) (Kapitel 3.2.7) handelt es sich dabei um eine Kopplung durch den Raum zu einem Fluoratom des Tetrafluorpyridylliganden (hier bei $\delta = -118.8$ ppm). Die restlichen drei Fluoratome rufen Resonanzsignale bei $\delta = -98.0$, -99.1 und -114.6 ppm hervor. Das ESI-Massenspektrum zeigt zwei Hauptspezies mit $m/z = 709.260$ und 765.320 . Erstere konnte mit keiner sinnvollen Zusammensetzung in Verbindung gebracht werden. Letzteres Signal jedoch zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis des Ions der Zusammensetzung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(CNtBu)(PiPr₃)₂]⁺ (ber. $m/z = 765.308$). Konkrete Hinweise auf einen sechsten Liganden oder ein Gegenion konnten allerdings weder mit NMR-Spektroskopie noch mit ESI-Massenspektrometrie erhalten werden. Aus den analytischen Daten kann geschlossen werden, dass sowohl eine Aktivierung der Iridium-Sauerstoff-Bindung als auch die Aktivierung mindestens einer Bor-Fluor-Bindung stattgefunden haben muss. Es kann jedoch keine Borspezies eindeutig identifiziert werden.

Des Weiteren wurde der Peroxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) in Gegenwart von BF₃·OEt₂ in Umsetzungen mit Thioanisol, Triphenylphosphan und Diwasserstoff als Oxygenierungsmittel getestet. Wird die Umsetzung mit dem Substrat Thioanisol bei -80°C gestartet, können Spuren von Methylphenylsulfoxid mittels GC-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt neben der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verbindung noch ein zweites Hauptprodukt mit vergleichbaren chemischen Verschiebungen, dessen Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Die Reaktion von **2a** mit Triphenylphosphan in Gegenwart von BF₃·OEt₂, ebenfalls gestartet bei -80°C , liefert nach vier Tagen einen Umsatz zum Triphenylphosphanoxid von 86 %. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum werden mehrere weitere Produkte detektiert. In der Umsetzung des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit BF₃·OEt₂ in einer Diwasserstoffatmosphäre kann die Bildung des Wasseraddukts F₃B·OH₂ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Es konnte somit gezeigt werden, dass durch Aktivierung der Peroxideinheit von **2a** mit der Etherlösung des Bortrifluorids eine Oxygenierung verschiedener Substrate möglich ist. Jedoch scheint dieses Boran eine zu starke Lewissäure zu sein, welche im Laufe der Reaktion zu einer Zersetzung des Iridiumkomplexes führt und daher für weitere Untersuchungen mit Blick auf selektive Reaktionen nicht geeignet scheint.

4.2.4 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Chlorobicyclohexylboran

Da es bei der Reaktion von Bortrichlorid mit *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) zwar zu einer Aktivierung der Peroxidoeinheit kommt, jedoch der gebildete Dichloridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**) in Folgereaktionen zersetzt wird, wurde für weitere Untersuchungen Chlorobicyclohexylboran ausgewählt. Dieses trägt nur ein Chloratom am Boratom und zusätzlich zwei Alkylreste, wodurch eine höhere Stabilität von Verbindung **3** in Lösung erreicht werden soll. Des Weiteren soll der Einfluss der Alkylgruppen auf die Reaktivität und Lewisacidität des Borans abgeschätzt werden.

Die Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Chlorobicyclohexylboran liefert als Hauptprodukt die Verbindung **3** (Abb. 61). Die Zuordnung von Komplex **3** erfolgt anhand der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen NMR- und IR-spektroskopischen sowie ESI-massenspektrometrischen Daten. Anhand der ¹¹B-NMR-Spektren können Cy₂BOBCy₂ (δ = 52 ppm) und (CyBO)₃ (δ = 30 ppm) als weitere Produkte identifiziert werden. Diese Resonanzsignale zeigen eine gute Übereinstimmung mit vergleichbaren literaturbekannten Verbindungen.^[108] Im Gegensatz zu den in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Reaktionen kann eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 2.5 Stunden beobachtet werden und der Komplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**) wurde als Feststoff isoliert. Dies spricht für eine verringerte Acidität am Borzentrum der Lewissäure.

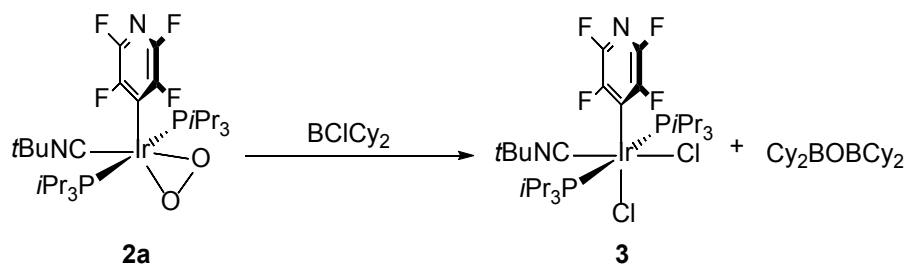


Abb. 61 Reaktivität des Peroxidokomplexes **2a** gegenüber Chlorobicyclohexylboran.

Wird die Reaktion von **2a** mit BClCy₂ zu dem Komplex **3** in Gegenwart von *iso*-Propylphosphan durchgeführt, kann während der Reaktion ein Intermediat beobachtet werden. Anhand der NMR- und IR-spektroskopischen sowie ESI-massenspektrometrischen

Untersuchungen wird *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OBCy₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**14a**) als Strukturvorschlag formuliert. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt für Verbindung **14a** ein Singulett bei einer Verschiebung von $\delta = -5.9$ ppm für die Phosphoratome der *trans*-ständigen Phosphanliganden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden vier Multiplettsignale in einem Integralverhältnis von 1:1:1:1 bei $\delta = -99.3, -100.1, -112.8$ und -122.0 ppm für die Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden beobachtet. Für die Protonen der *iso*-Propylsubstituenten werden im ¹H-NMR-Spektrum zwei Multiplettsignale bei $\delta = 2.85$ und 1.19 ppm erhalten, für die Protonen des Isonitrilliganden ein Singulett bei $\delta = 1.05$ ppm. Wird die NMR-Untersuchung bei -30°C gestartet, können im ¹¹B-NMR-Spektrum zusätzlich zu den Signalen für Cy₂BOBCy₂ und (CyBO)₃ zwei breite Singuletts bei $\delta = 4$ und 0 ppm detektiert werden. Möglicherweise wird eines von den Boratomen von Cy₂BOBCy₂ hervorgerufen und das andere Signal kann dem Intermediat **14a** zugeordnet werden. Das Peroxoboran Cy₂BOBCy₂ ist vermutlich bei Raumtemperatur nicht stabil und zersetzt sich. Ebenso könnten Spuren von Wasser zu einem Abbau des Peroxoborans führen. Für die strukturell vergleichbare Verbindung *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(H)(OObpin)(CNtBu)(PEt₃)₂] (pin = OC(CH₃)₂C(CH₃)₂O) wurden ebenfalls Hinweise auf ein Resonanzsignal bei $\delta = 0$ ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum erhalten.^[109] Für den Molybdänkomplex [MoO(O₂){B(C₆F₅)₃}{ η^2 -PhN(O)C(O)Ph}₂] wurde eine Koordination der Lewissäure an die Peroxidogruppe des Komplexes postuliert und im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei $\delta = 4$ ppm detektiert.^[100f]

Das IR-Spektrum des Intermediates **14a** zeigt eine starke Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2160\text{ cm}^{-1}$ für die CN-Streckschwingung des *tert*-Butylisonitrilliganden. Daher wird eine Oxidationsstufe von +(III) für das Iridiumatom angenommen. Zusätzlich kann eine Bande mittlerer Intensität bei $\tilde{\nu} = 821\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Diese liegt in einem Bereich, welcher für die Sauerstoff-Sauerstoff-Streckschwingung von Peroxidoverbindungen typisch ist.^[29c,33h,93c,93d]

Für eine Umsetzung der ¹⁸O-Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2b**) mit BClCy₂ und PiPr₃ wird entsprechend das isotopologe Intermediat *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(¹⁸O¹⁸OBCy₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**14b**) postuliert. Das IR-Spektrum von **14b** weist eine Bande mittlerer Intensität bei $\tilde{\nu} = 787\text{ cm}^{-1}$ für die Sauerstoff-Sauerstoff-Streckschwingung auf. Diese Banden zeigen eine gute Übereinstimmung mit den vergleichbaren Verbindungen *trans*-[Rh(4-C₅F₄N)(H)(*O*OBpin)(CNtBu)(PEt₃)₂] (mit *O = ¹⁶O und ¹⁸O).^[33h]

Die jeweiligen hochauflösenden ESI-Massenspektren liefern Hinweise auf Signale bei Masse-zu-Ladungsverhältnissen von $m/z = 991.405$ für **14a** und $m/z = 995.400$ für **14b** für die Ionen $[M+H]^+$.

Das Chlorobicyclohexylboran ist somit in der Lage, die Peroxidoeinheit des Komplexes *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2a**) zu aktivieren. Als Hauptprodukt wird die Verbindung *cis,trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{Cl})_2(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**3**) erhalten sowie zunächst wahrscheinlich das Peroxoboran $\text{Cy}_2\text{BOOBCy}_2$, welches sich eventuell durch Spuren von Wasser zersetzen könnte. Die Reaktion von **2a** mit BClCy_2 zeigt, dass zwar die Bor-Chlor-Bindung der Lewisäure gespalten wird, nicht jedoch die Bor-Kohlenstoff-Bindungen. Bei einer Reaktionsführung in Gegenwart von $\text{P}i\text{Pr}_3$ konnte ein Intermediat beobachtet werden (**Abb. 62**). Vermutlich bildet das $\text{P}i\text{Pr}_3$ mit dem Chlorobicyclohexylboran zunächst ein Lewisäure-Base-Paar, wodurch die Lewisacidität des Boratoms gesenkt und die Geschwindigkeit der Reaktion verringert wird.

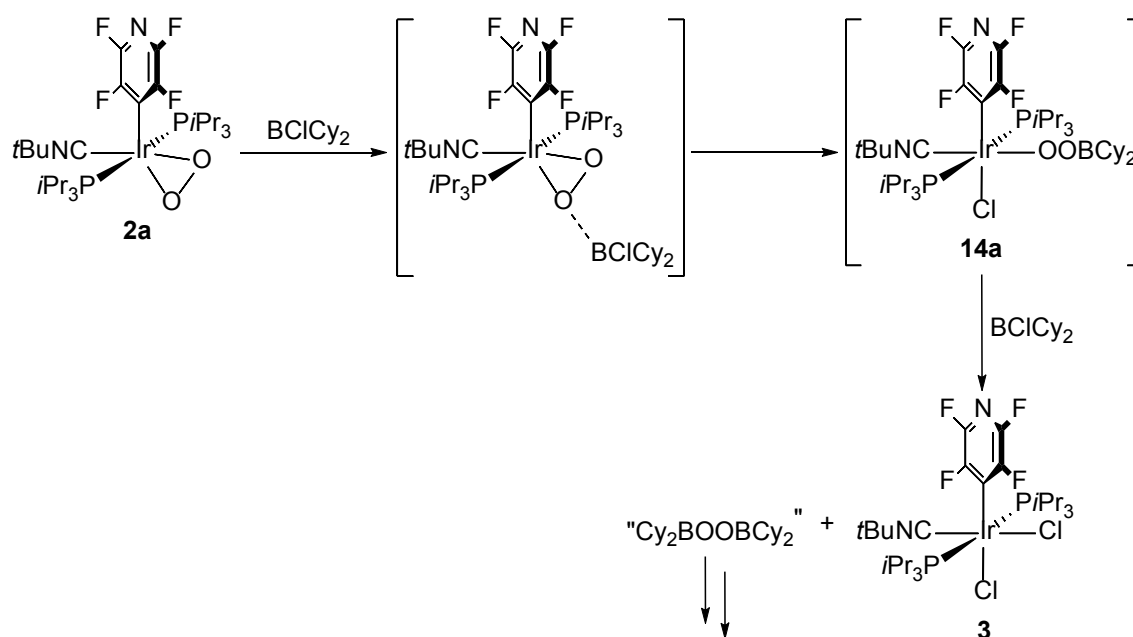


Abb. 62 Postulierter Mechanismus für die Reaktion von *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2a**) mit BClCy_2 .

Im ersten Schritt der Reaktion würde dann eine Öffnung der Peroxidoeinheit und Spaltung der Iridium-Sauerstoff-Bindung stattfinden, wie in **Abb. 62** dargestellt ist. Das Chloridion kann dann die frei werdende Koordinationsstelle am Zentralmetall besetzen und es würde

das Intermediat *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OOBCy₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**14a**) entstehen. Mit einem weiteren Äquivalent des Borans würden sich dementsprechend das Peroxoboran und der Dichloridokomplex **3** bilden (**Abb. 62**). Es ist anzunehmen, dass der Aktivierung des Peroxidokomplexes durch das Boran eine Koordination des Borans an der Sauerstoffeinheit vorangeht.

Es wurden bisher nur sehr wenige Peroxoborane und Metallperoxoborane umfassend charakterisiert.^[33g,33h,93c,110] Auch Verbindungen, bei denen ein Boran an eine Metallperoxidoeinheit koordiniert ist, wurden bislang kaum in der Literatur beschrieben.^[100e,100f,111] Für Molybdän und Palladium wurde eine solche Koordination von Borverbindungen an die Sauerstoffeinheit postuliert.^[100e,100f] Im Fall des Palladiumkomplexes wird im darauf folgenden Reaktionsschritt die Bildung einer [Pd{OOB(OH)₂}]₂-Spezies vorgeschlagen, welche vergleichbar wäre mit dem Intermediat **14a**.^[100e]

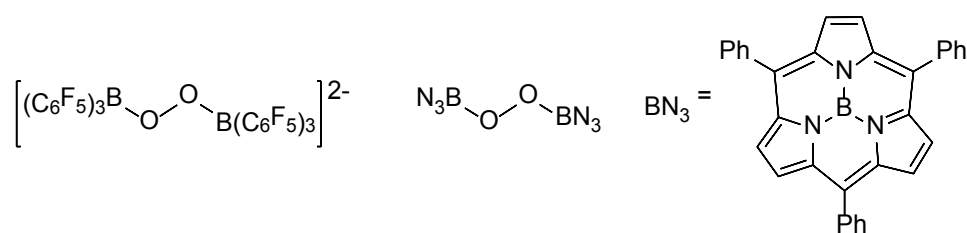


Abb. 63 Literaturbekannte Peroxoboranverbindungen.^[93c,112]

Die Entstehung eines Peroxoboratdianions ([B(C₆F₅)₃OOB(C₆F₅)₃]²⁻) (**Abb. 63**) ausgehend von Tris(pentafluorphenyl)boran in der Gegenwart von Disauerstoff und eines Molybdänkomplexes oder Reduktionsmittels (Fc bzw. Fc*) wurde von Agapie *et al.* beschrieben und unterstützt die Annahme der Bildung von Cy₂BOOBCy₂.^[112] Erst kürzlich wurde außerdem von der Bildung eines Peroxoborans ausgehend von einem Subporphyrinatoborkomplex und Wasserstoffperoxid sowie anschließendem Erhitzen berichtet (**Abb. 63**).^[93c]

4.2.5 Synthese von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**)

Ergänzend wurde der Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) ebenfalls mit BClCy₂ versetzt. Die Umsetzung mit dem unbehandelten BClCy₂ liefert den Chloridohydridokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**) innerhalb von 16 Stunden. Wird das Chlorobicyclohexylboran vor der Verwendung über Molsieb getrocknet, lässt sich keine Reaktion beobachten. Bei Zusatz von Wasser kann nach einer Stunde **15** erhalten werden (**Abb. 64**).

Der Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**) kann anhand von NMR- und IR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie, einer Elementaranalyse und einer Röntgenkristallstruktur charakterisiert werden.

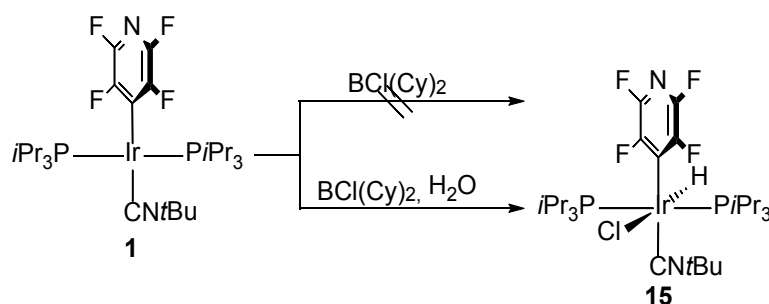


Abb. 64 Synthese von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**) ausgehend von dem Iridium(I)-Komplex **1**, BClCy₂ und Wasser.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **15** kann ein Singulett bei δ = 8.2 ppm für die Phosphoratome der Phosphanliganden in *trans*-Position zueinander detektiert werden. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt vier Multiplettsignale bei δ = -99.8, -100.2, -100.8 und -114.0 ppm in einem Integralverhältnis von 1:1:1:1 für die Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden. Das Signal bei δ = -100.8 ppm weist eine zusätzliche Dublettaufspaltung mit einer Kopplungskonstante *J*_{F,H} = 8.2 Hz, welche durch eine Kopplung durch den Raum zu dem Hydridoliganden hervorgerufen wird. Ein solches Phänomen wurde bereits für die Hydrido- bzw. Fluoridoliganden und eines der Fluoratome des Tetrafluorpyridylliganden in den Kapiteln 3.2.5, 3.2.6 und 3.2.7 und in der Literatur beschrieben.^[25,73] Im ¹H-NMR-Spektrum von **15** wird ein Multiplett bei δ = -20.08 ppm für das metallgebundene Wasserstoffatom erhalten.^[41g,67,95] Es vereinfacht sich zu einem Triplet mit der Kopplungskonstante

$^2J_{\text{P,H}} = 12.6 \text{ Hz}$ im $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -Spektrum, beziehungsweise einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{F,H}} = 8.2 \text{ Hz}$ im $\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum.^[41g,67a,67c-l,68]

Das IR-Spektrum von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**) weist eine starke Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2162 \text{ cm}^{-1}$ auf. Diese wird von der CN-Streckschwingung des Isonitrilliganden hervorgerufen. Des Weiteren weist das Spektrum eine Bande geringer Intensität bei $\tilde{\nu} = 2248 \text{ cm}^{-1}$ auf, welche der Streckschwingung der Ir-H-Einheit zugeordnet werden kann. Diese Absorptionsbande liegt bei verhältnismäßig hohen Wellenzahlen, verglichen mit vielen Iridiumhydridokomplexen.^[67b-e,67g,67j-m] In *trans*-Stellung zu einem Halogenatom jedoch werden Wellenzahlen in einem Bereich von $\tilde{\nu} = 2200$ bis 2250 cm^{-1} erwartet.^[67c,67e,71] Ein Grund für die hohen Wellenzahlen könnte in den elektronenziehenden Eigenschaften der Halogenatome liegen.

Im hochauflösenden ESI-Massenspektrum der Verbindung **15** kann ein Signal für ein Masse-zu-Ladungsverhältnis mit $m/z = 747.313$ für das Ion $[\text{M-Cl}]^+$ gefunden werden.

Durch Lagerung einer gesättigten Hexanlösung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**) bei Raumtemperatur können geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P bca* in Form farbloser Platten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in **Abb. 65** dargestellt, **Tab. 10** fasst ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammen.

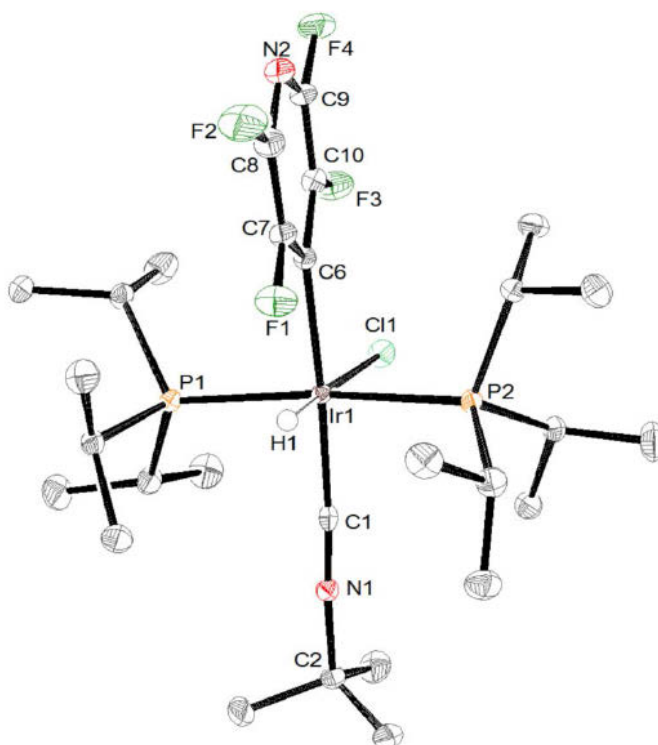


Abb. 65 Molekülstruktur von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre um das Iridiumatom. Die äquatoriale Ebene wird dabei aus den beiden *trans*-ständigen Phosphoratomen (P1-Ir1-P1 = 170.98(2) Å) und den *trans*-angeordneten Kohlenstoffatomen des Tetrafluorpyridyl- und Isonitrilliganden (C1-Ir1-C6 = 175.10(9) Å) aufgespannt. Elektronendichte für das metallgebundene Wasserstoffatom kann auf der Differenz-Elektronendichtekarte in *trans*-Position zum Chloratom gefunden werden. Der Ir1-H1-Abstand wird für die Verfeinerung fixiert. Der starke *trans*-Einfluss des Hydridoliganden führt zu einem relativ großem Ir1-Cl1-Abstand von 2.5270(6) Å, welcher jedoch noch in einem typischen Bereich für Iridiumchloridokomplexe liegt.^[60f,67c,71,96h,113]

Tab. 10 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von
trans-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**).

Ir1-Cl1	2.5270(6)	C1-Ir1-C6	175.10(9)
Ir1-P1	2.3707(6)	P1-Ir1-P2	170.98(2)
Ir1-P2	2.3769(6)	P1-Ir1-C1	86.79(7)
Ir1-C6	2.136(2)	P1-Ir1-C6	90.86(6)
Ir1-C1	1.952(2)	P2-Ir1-C1	90.20(7)
C1-N1	1.160(3)	P2-Ir1-C6	91.48(6)
		Cl1-Ir1-C1	89.35(7)
		Cl1-Ir1-C6	95.26(7)
		Cl1-Ir1-P1	98.58(2)
		Cl1-Ir1-P2	89.88(2)
		Ir1-C1-N1	176.3(2)

Während der Reaktion von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) mit BClCy₂ werden mehrere borhaltige Produkte gebildet, die jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Das ¹¹B-NMR-Spektrum liefert Hinweise auf die Entstehung von Cy₂BOBCy₂ und (CyBO)₃ zusammen mit zwei weiteren Verbindungen. Ähnliche Verbindungen können sich zum Beispiel durch Reaktion von Boranen mit Spuren von Wasser bilden.^[108c,108d] Da der Iridium(I)-Komplex **1** weder mit H₂O, noch mit dem trockenen BClCy₂ reagiert, ist anzunehmen, dass das Wasser zunächst durch das Boran aktiviert wird, eventuell in Form einer Vorkoordination, und anschließend die aktive Spezies mit **1** den Komplex **15** bildet. Die Bildung von HCl aus dem Boran und dem Wasser ist eine weitere Möglichkeit.

Es kann somit davon ausgegangen werden, dass der Iridium(I)-Komplex **1** keine Rolle in dem Reaktionsverlauf für die Umsetzung des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Chlorobicyclohexylboran spielt. Dies spricht für den in Kapitel 4.2.4 aufgestellten Mechanismus.

Eine mögliche Anwendung des Komplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**) könnte in der Transferhydrierung oder auch der Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu den entsprechenden Ketonen liegen. Wie in Kapitel 1.1 gezeigt wurde sind Iridiumverbindungen sehr gut als Katalysatoren für derartige Reaktionen geeignet.^[1b,20b-e] Eine potentielle Strategie könnte dabei auch über die Verwendung einer kationischen Verbindung gehen, welche durch Abstraktion des Chloridoliganden zugänglich wäre.

4.2.6 Reaktivität von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) gegenüber Aryl- und Alkylboranen

Im nächsten Schritt wurde die Umsetzung des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit Boranen untersucht, welche keine Halogensubstituenten mehr tragen. Damit soll geklärt werden, ob auf diesem Wege der Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) erhalten werden kann, da keine Halogenidanionen zugegen sind, welche an das Iridiumatom koordinieren könnten. Dazu wurden Trispentafluorphenyl- und Triphenylboran ausgewählt. Durch die fluorhaltigen Substituenten soll der Einfluss der Lewisacidität auf den Reaktionsverlauf ermittelt werden.

Elektronenreiche Übergangsmetalle als Lewisbasen können in Kombination mit Lewissäuren wie dem Trispentafluorphenylboran frustrierte oder auch kooperative Lewispaaare bilden und ungewöhnliche Reaktivitäten induzieren sowie ebenfalls für die Aktivierung kleiner Moleküle eingesetzt werden.^[114] Mit Hilfe von frustrierten Lewispaaaren, welche zum Beispiel aus Phosphanverbindungen als Lewisbasen und Boranverbindungen als Lewissäuren gebildet werden, können kleine Moleküle wie Diwasserstoff, Kohlenstoffdioxid oder Ethen aktiviert werden.^[115] Dabei wird ausgenutzt, dass sich aufgrund der Sterik kein klassisches Lewissäure-Base-Paar ausbilden kann und somit die Reaktivität beider Einzelkomponenten erhalten bleibt.^[115]

Wird der Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit B(C₆F₅)₃ in THF bei Raumtemperatur umgesetzt, wird zunächst nach 15 Minuten im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein breites Signal um circa $\delta = 83$ ppm als Hauptprodukt beobachtet, zusammen mit einigen weiteren Resonanzen mit geringerer Intensität. Bei dem Hauptprodukt könnte es sich um eine Spezies handeln, bei der das Boran an die Peroxidoeinheit von **2a** koordiniert. Des Weiteren ist es denkbar, dass die Iridium-Sauerstoff-Bindung bereits gebrochen ist und der Komplex über eine freie Koordinationsstelle verfügt. Die unbekannte gebildete Verbindung

unterliegt allerdings einer unspezifischen Zersetzung. Eine Stabilisierung durch Zugabe von starken π -Donorliganden wie CO und Acetonitril oder Basen wie Pyridin und Lutidin bei Raumtemperatur ist nicht erfolgreich. Es wird wiederum der Zerfall zu mehreren Verbindungen beobachtet. Wird die Reaktionslösung jedoch für die Zugabe der Base auf -50°C gekühlt, bildet sich der Komplex **2a** zurück. Es ist somit vorstellbar, dass Tris(pentafluorphenyl)boran als Lewissäure zunächst ein Lewissäure-Base-Paar mit der nukleophilen Sauerstoffeinheit von **2a** eingeht. Unklar dabei ist, ob der Peroxidoligand noch intakt oder bereits geöffnet ist. Von den stärkeren Basen Pyridin und Lutidin würde die Peroxidogruppe verdrängt und es würde sich das stabilere Addukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ beziehungsweise $\{2,6\text{-(CH}_3)_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}\}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bilden. In Gegenwart einer Wasserstoffatmosphäre kann durch Vergleich mit einer authentischen Probe das Boran-Wasseraddukt $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nachgewiesen werden. Jedoch kann erneut kein definierter Iridiumkomplex isoliert oder die Verbindung *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**1**) zurückgewonnen werden. Der Komplex **2a** geht auch in diesem Fall in eine unbestimmte Zersetzung ein. Allerdings zeigt diese Reaktion zusammen mit der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen, dass eine Reduktion von Disauerstoff zu Wasser mit Hilfe des in dieser Arbeit gewählten Systems prinzipiell möglich ist.

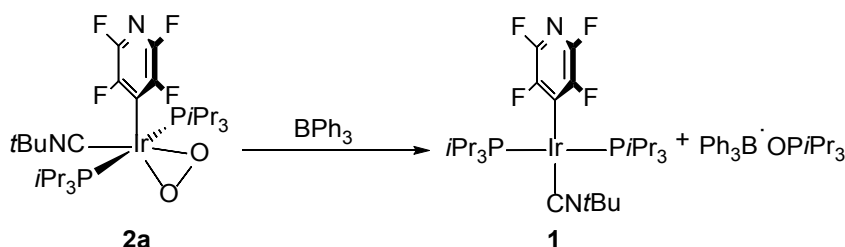


Abb. 66 Reaktion von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) mit dem Arylboran BPh_3 .

Im Gegensatz zu der Reaktion von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) mit den bisher beschriebenen Boranen kann mit BPh_3 eine veränderte Reaktivität beobachtet werden. Bei der Umsetzung von **2a** mit Triphenylboran werden nach einem Tag im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Hauptprodukte das Phosphanoxid OPiPr_3 und der Iridium(I)-Komplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**1**) (beschrieben in Kapitel 2.2.1) in einem Verhältnis von 1.2:1 beobachtet (**Abb. 66**). In Gegenwart von einem Äquivalent Tri-*iso*-Propylphosphan kann die Zersetzung des Komplexes **2a** vermindert und ein Produktverhältnis von 1:1.8 erhalten

werden. Eine eindeutige Identifizierung der Borspezies war nicht möglich. Ein Vergleich der analytischen Daten mit einer authentischen Probe legt jedoch die Bildung des Addukts $\text{Ph}_3\text{B}\cdot\text{OPiPr}_3$ nahe.

Nach der erfolgreichen Rückgewinnung des Komplexes *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**1**), welcher die Ausgangsverbindung für den Peroxidokomplex **2a** darstellt, wurde die Anwendung des Systems für die Oxygenierung von externen Substraten untersucht. Eine Übertragung eines oder mehrerer Sauerstoffatome der Peroxideinheit von **2a** auf Thioanisol, Cycloocten, Cyclohexen oder Cyclopenten konnte nicht beobachtet werden. Im Fall von Triphenylphosphan kann sowohl im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als auch mittels GC-Massenspektrometrie die Bildung des Triphenylphosphanoxids nachgewiesen werden. Jedoch zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugleich die Bildung einer Vielzahl an Produkten. Eine intermolekulare Oxygenierung hat somit für die gewählten Substrate nicht stattgefunden beziehungsweise ist nicht ausreichend selektiv.

Aus diesem Grund wurde der Komplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) in seiner Reaktivität gegenüber dem zweifach alkylsubstituierte Boran $\text{B}(n\text{Bu})_2\text{OTf}$ untersucht. Diese Lewisäure könnte ermöglichen, dass die Peroxideinheit von **2a** aktiviert, also geöffnet, wird, woraus ein kationischer Peroxoboratkomplex der Struktur *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})\{\text{OOB}(n\text{Bu})_2\}(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]\text{OTf}$ entstehen würde. Dieser würde über eine freie Koordinationsstelle und ein schwach koordinierendes Triflatgegenion verfügen. An diese Koordinationsstelle könnten Substrate koordinieren und anschließend könnte eine intramolekulare Übertragung eines Sauerstoffatoms auf das Substrat erfolgen. Gleichwohl konnte weder bei Raumtemperatur noch bei einer Reaktionsführung bei -80°C eine selektive Reaktion von $\text{B}(n\text{Bu})_2\text{OTf}$ mit **2a** erzielt werden. Es ist lediglich die unspezifische Zersetzung der Ausgangsverbindungen zu beobachten.

4.3 Resümee

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Sauerstoffeinheit des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) durch Elektrophile und Lewissäuren aktiviert werden kann. Auf der Seite der Übergangsmetallverbindung bildet sich in den Umsetzungen mit halogenhaltigen Reagenzien, wie zum Beispiel chlorhaltigen Verbindungen, in der Regel der Dichloridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**). Alkyl- beziehungsweise Arylsubstituenten werden dagegen nicht auf das Iridiumatom übertragen, wie in den Kapiteln 4.2.1, 4.2.4 und 4.2.6 gezeigt werden konnte. Die iridiumgebundenen Sauerstoffatome werden jeweils auf das Reagenz übertragen und es entstehen im Fall der teilhalogenierten Substrate (siehe Kapitel 4.2.1 und 4.2.4) höchstwahrscheinlich die entsprechenden Peroxidoverbindungen oder im Fall von YCl₃ und BCl₃ die Oxide (vergleiche Kapitel 4.2.2 und 4.2.3). Der Vergleich der Umsetzungen von **2a** mit Trispentafluorphenylboran beziehungsweise Triphenylboran zeigt den Einfluss der Lewisacidität auf die Reaktion. Das fluorierte Arylboran bildet zunächst vermutlich ein Lewispaar mit der Peroxidoereinheit des Komplexes **2a**, dieses geht jedoch auf Grund der zu hohen Reaktivität von B(C₆F₅)₃ unspezifische Zersetzungsreaktionen ein.

Aus den durchgeführten Untersuchungen, welche in den Kapiteln 4.2.3, 4.2.4 und 4.2.6 beschrieben wurden, kann außerdem ein Zusammenhang zwischen der Art der Borane und deren Reaktivität gegenüber dem Peroxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) abgeleitet werden. Mit sinkender Anzahl der Halogensubstituenten, und der Elektronegativität der Substituenten, sinkt die Lewisacidität des Borans und damit die Reaktivität und die Geschwindigkeit der Reaktion. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung des in Kapitel 4.2.6 beschriebenen Triphenylborans erwiesen. In der Umsetzung von **2a** mit diesem Boran wird aufgrund der fehlenden Anionen, welche frei werdende Koordinationsstellen besetzen können, somit kein unreaktiver Iridiumkomplex in der Oxidationsstufe +(III) als Folge gebildet. Stattdessen kann der Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) zurückgewonnen werden. Der Zugang zu einem Kreisprozess oder zu katalytischen Reaktionen könnte auf diesem Weg und durch die Auswahl einer geeigneten Lewissäure möglich sein.

5 Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese einer Iridium(I)-Vorläuferverbindung und deren Umsetzung zu einem Iridium(III)-Peroxidokomplex. Der Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**1**) konnte ausgehend von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(C₂H₄)(PiPr₃)₂] durch Substitution des Ethen- durch einen *tert*-Butylisonitrilliganden erhalten werden (**Abb. 67**). Mit dem Isonitrilliganden konnte eine wertvolle analytische Sonde in das System eingeführt werden, mit deren Hilfe durch IR-spektroskopische Messungen ein Hinweis auf die Oxidationsstufe des Zentralmetalls erhalten werden konnte. Der Tetrafluorpyridylligand besitzt stabilisierende Eigenschaften, wodurch der Nachweis einiger Zwischenstufen bei Reaktivitätsuntersuchungen gelang, und ist eine wichtige Sonde in der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie.

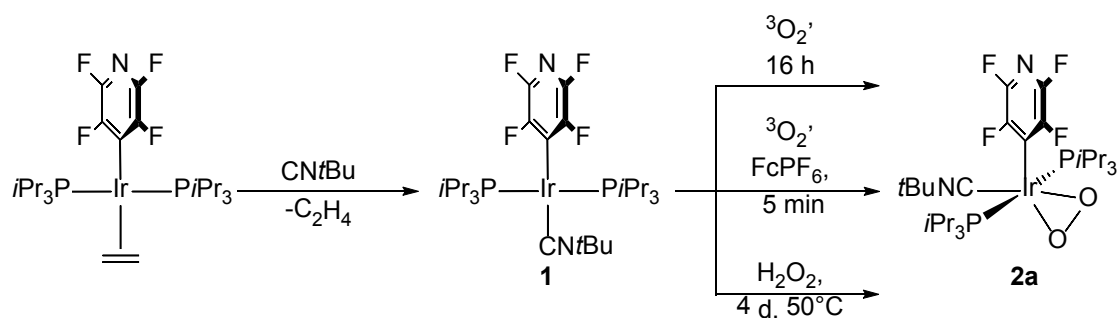


Abb. 67 Darstellung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**1**) ausgehend von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(C₂H₄)(PiPr₃)₂] sowie Umsetzung zum Peroxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**).

Der Iridiumperoxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**), wie auch die isotopologe Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2b**), sind ausgehend von **1** durch Umsetzung mit Disauerstoff (¹⁶O₂ beziehungsweise ¹⁸O₂) zugänglich. Wird die Umsetzung in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat durchgeführt, kann die Reaktionszeit deutlich verkürzt werden (**Abb. 67**). Es läuft vermutlich eine Redoxkatalyse ab, wobei das [FeCp₂]PF₆ als Initiator dient und eventuell eine hochreaktive Iridium(II)-Spezies bildet, welche dann mit Disauerstoff reagiert. Zusätzlich liefert die Reaktion der Iridium(I)-Verbindung mit Wasserstoffperoxid bei erhöhten Temperaturen den Komplex **2a** (**Abb. 67**),

zusammen mit einer geringen Menge an Phosphanoxid. Als weiteres Produkt der Umsetzung wird höchstwahrscheinlich Wasser gebildet. Der Peroxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) konnte umfassend charakterisiert werden und ein η^2 -koordinierter O₂²⁻-Ligand am Iridium(III)-Zentrum mittels IR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die Verbindung **2a** erwies sich als größtenteils inert gegenüber Substraten wie Triphenylphosphan, Thioanisol, verschiedenen Alkenen (unter anderem COE und COD), Kohlenstoffdioxid oder Diwasserstoff. Die Erhöhung der Temperatur führt zwar zur Detektion der Oxygenierungsprodukte von PPh₃ beziehungsweise COD in Spuren mit Hilfe der GC-Massenspektrometrie, hauptsächlich wird jedoch eine unselektive Zersetzung des Komplexes **2a** beobachtet.

Im nächsten Abschnitt dieser Arbeit wurde die Aktivierung der metallgebundenen Peroxidoeinheit des Iridiumkomplexes **2a** durch Brønstedtsäuren beschrieben. Dabei konnten Hinweise auf eine Abhängigkeit der Reaktivität von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) von der Stärke der Säure HX (X = Cl, OCOCF₃, OCOCH₃; gemessen am pK_s der Säuren in wässriger Lösung) erhalten werden. Wird Salzsäure eingesetzt, wird eine schnelle Reaktion von **2a** zu dem Dichloridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**) beobachtet (**Abb. 68**). Zusätzlich wird Wasserstoffperoxid durch die Protonierung der Peroxidoeinheit gebildet. Im Fall der schwächeren Trifluoressigsäure wird die Reaktionsgeschwindigkeit verringert. Wie in **Abb. 68** gezeigt, wird der Bistrifluoracetatokomplex *cis*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CNtBu)(H₂O)(PiPr₃)] (**4**) als Hauptprodukt gebildet, bei dem ein Phosphanligand durch einen Aqualiganden ersetzt ist. Eine Röntgenkristallstruktur im Festkörper zeigt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Carbonylsauerstoffatom eines CF₃COO-Liganden und einem Wasserstoffatom des koordinierten Wassermoleküls. In dieser intramolekularen Wechselwirkung und der daraus resultierenden Stabilisierung liegt wahrscheinlich der Grund für die Bildung von **4**. Vermutlich verläuft die Reaktion von **2a** mit Trifluoressigsäure zuerst über die Verbindung *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] und H₂O₂, welche anschließend zu **4**, H₂O und OPiPr₃ weiter reagieren. Durch Zusatz von PiPr₃ zu **4** kann der Komplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] wieder regeneriert werden. Die schwache Säure CH₃COOH hingegen ist nicht mehr in der Lage, die Peroxidoeinheit von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) zu aktivieren. Stattdessen liegt höchstwahrscheinlich nur eine reversible Koordination der Säure am Komplex **2a** vor. Sowohl in der Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit HCl also auch mit CF₃COOH wird für den ersten Schritt eine Protonierung der metallgebundenen Peroxidoeinheit angenommen.

Daraus würde ein Hydroperoxidokomplex der allgemeinen Form *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(OOH)(X)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (X = Cl, OCOCF₃) entstehen. Mit einem weiteren Äquivalent der jeweiligen Säure würden dann Wasserstoffperoxid und die entsprechenden Iridium(III)-Komplexe **3** und **4** gebildet werden.

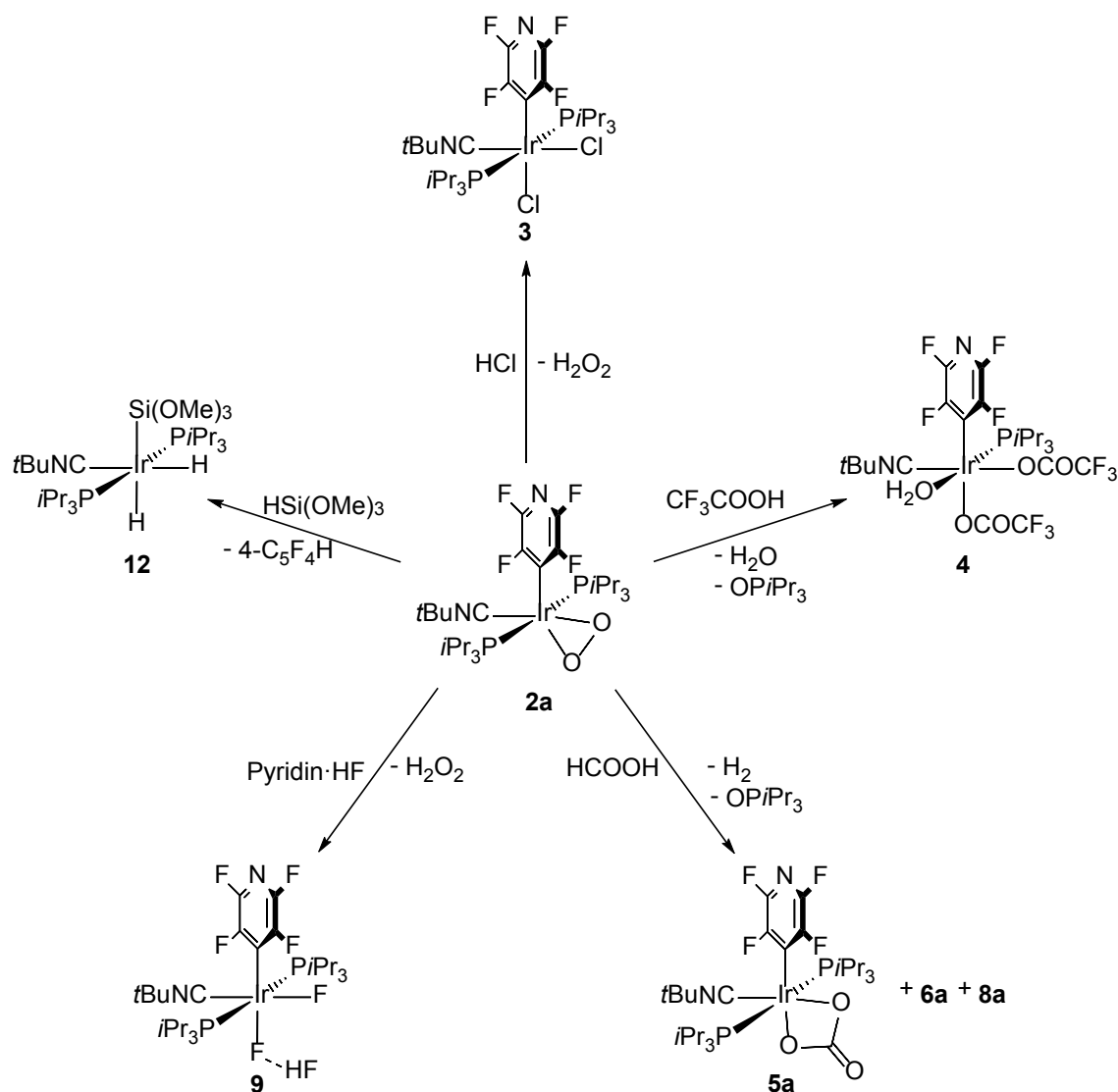


Abb. 68 Reaktivität des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) gegenüber Brønstedsäuren und Protonendonoren.

Der Peroxidokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) kann ebenfalls erfolgreich mit Ameisensäure umgesetzt werden. Jedoch wird hier ein anderer Reaktionsverlauf beobachtet als mit den oben erwähnten Brønstedsäuren und es wird kein Wasserstoffperoxid

gebildet. Als Hauptprodukt wird die Carbonatoverbindung *trans*-[Ir(κ^2 -(*O,O*)-OC(O)O}{4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**5a**) erhalten und als Nebenprodukte die Dihydridokomplexe *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**6a**) wie auch *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**8a**) sowie OPiPr₃. Die Verbindung **5a** wurde umfangreich charakterisiert, einschließlich Isotopenmarkierungsexperimente und der Aufklärung der Struktur im Festkörper mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse.

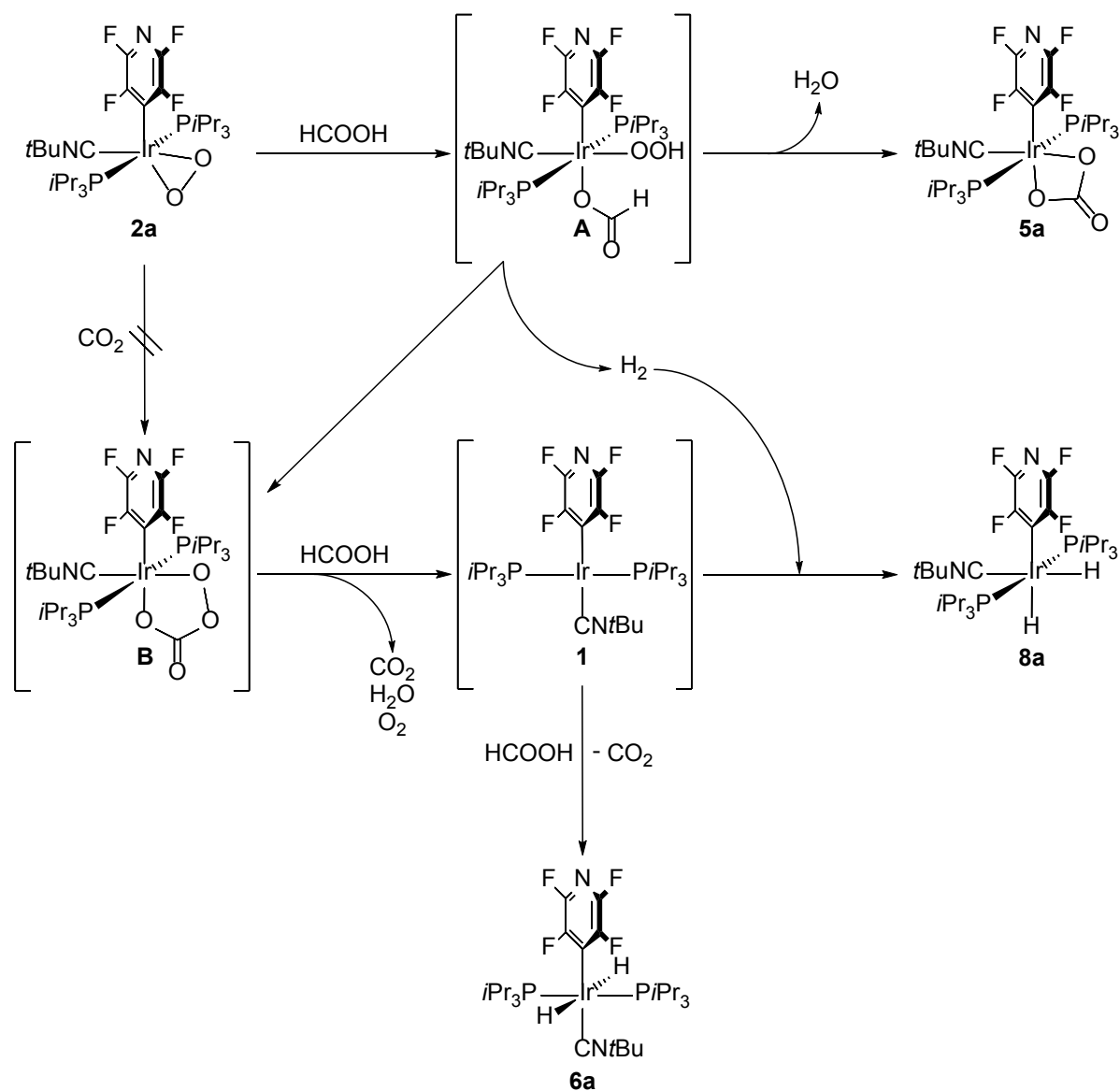


Abb. 69 Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit HCOOH.

Aufgrund dessen konnte der in **Abb. 69** dargestellte Mechanismus, einschließlich des Reaktionspfades für die Bildung der Nebenprodukte, postuliert werden. Dabei wird im ersten Schritt der Reaktion die Bildung des Formiatohydroperoxidintermediates *trans*-[Ir(4-C₅F₄N){OC(O)H}(OOH)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**A**) angenommen. Unter Abspaltung von Wasser kann dann der Carbonatokomplex **5a** gebildet werden. In einer Konkurrenzreaktion würde unter Freisetzung von Diwasserstoff, welcher in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte, der Peroxycarbonatokomplex *trans*-[Ir{ κ^2 -(*O,O*)-OOC(O)O}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**B**) entstehen. Das Intermediat **B** könnte mit weiterer HCOOH zu dem Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) und zu den beiden Nebenprodukten **6a** und **8a** weiter reagieren, wie in **Abb. 69** gezeigt ist. Sowohl die *trans*-Dihydridoverbindung **6a**, als auch das *cis*-Isomer **8a**, konnten auf unabhängigem Weg ausgehend von **1** und Ameisensäure beziehungsweise Diwasserstoff synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.

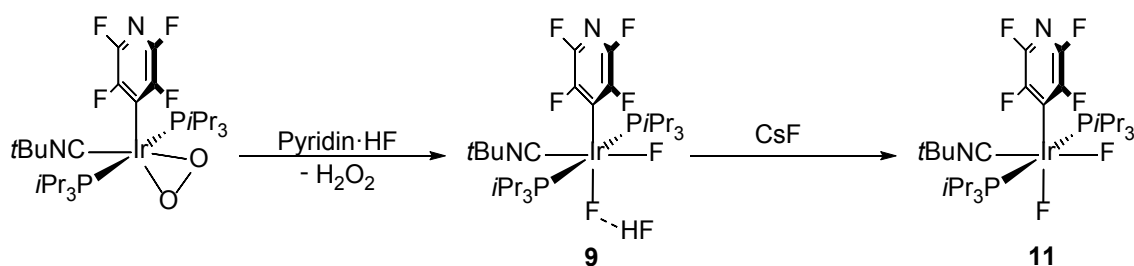


Abb. 70 Darstellung des Hydrogendifluoridokomplexes

trans-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**) und der Difluoridoverbindung
cis,trans-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**11**).

Die Nukleophilie der Peroxideinheit von Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) und die Reaktivität gegenüber Brønstedtsäuren eröffnen einen neuen Weg zur Darstellung von Hydrogendifluorido- und Fluoridokomplexen (**Abb. 68**, **Abb. 70**). Die Umsetzung der Verbindung **2a** mit Pyridin-HF ergibt den Hydrogendifluoridokomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**) (**Abb. 70**). Es kann außerdem Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden. Durch Abstraktion des koordinierten HF-Moleküls mit der Base Cäsiumfluorid kann ausgehend von Verbindung **9** der Difluoridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**11**) erhalten werden (**Abb. 70**). Die Struktur und Zusammensetzung beider Verbindungen konnten mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalysen ermittelt werden. Die metallgebundenen

Fluoratome beider Komplexe, welche jeweils in *cis*-Stellung zum Tetrafluorpyridylliganden gebunden sind, weisen dabei interessante Kopplungen durch den Raum zu einem *ortho*-Fluoratom des fluorierten Pyridylringes auf. Mit Hilfe des Iridiumkomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) kann somit eine zweistufige Reduktion und Protonierung von Disauerstoff zu Wasserstoffperoxid durch Verwendung der Brønstedsäuren HCl, CF₃COOH beziehungsweise HF erreicht werden.

Das Alkoxysilan HSi(OMe)₃ hat sich ebenfalls als geeignetes Reagenz zur Aktivierung der metallgebundenen Sauerstoffeinheit von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) heraus gestellt. Trimethoxysilan unterscheidet sich dabei in der Reaktivität gegenüber den zuvor genannten Säuren. Anders als in den bisher beschriebenen Reaktionen wird kein Wasserstoffperoxid generiert, sondern vermutlich das bisher unbekannte Bis(silyl)peroxid (MeO)₃SiOOSi(OMe)₃. Des Weiteren entsteht unter Abspaltung des Tetrafluoropyridylliganden die Dihydridosilylverbindung *cis,trans*-[Ir(H)₂{Si(OMe)₃}(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**12**) und eine zweite Verbindung **12***, deren Identität nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte. Komplex **12** konnte anhand von NMR- und IR-Spektroskopie sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert werden.

Im nächsten Abschnitt dieser Arbeit wurde die Reaktivität des Peroxidokomplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) gegenüber Elektrophilen und Lewisäuren untersucht. Die Verbindung **2a** zeigt eine hohe Reaktivität gegenüber dem Elektrophil ClSiMe₃. Dabei bilden sich das Bis(trimethylsilyl)peroxid und der Dichloridokomplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**). Wird die Reaktion bei tiefen Temperaturen gestartet, so kann die Bildung des Intermediates *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OOSiMe₃)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**13**) beobachtet werden, analog zu den weiter oben postulierten Hydroperoxidointermediaten aus der Reaktion von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit HX (X = Cl, OCOCF₃, F). Wie zu erwarten, greift dabei das oxophile Siliziumatom an der Peroxidoereinheit von **2a** an und es bildet sich ein Trimethylsilylperoxidoligand.

Die Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) reagiert ebenfalls mit borbasierten Lewisäuren. Sind Bor-Chlor-Bindungen vorhanden, werden diese gespalten und es bilden sich stabile Bor-Sauerstoff-Bindungen aus. So führt die Umsetzung von **2a** mit Bortrichlorid, wie in **Abb. 71** dargestellt, zu dem Komplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**). Des Weiteren wird vermutlich B₂O₃ gebildet. Eine Oxygenierung des Stabilisators Dimethylsulfid wurde dabei nicht beobachtet. In der Umsetzung mit BCl(Cy)₂ wird wiederum die Bor-Chlor-Bindung gebrochen, wobei die Bor-

Kohlenstoff-Bindung intakt bleibt. Aufgrund der geringeren Lewisacidität des Borans ist es gelungen, ein Intermediat in dieser Reaktion zu detektieren. Isotopenmarkierungsexperimente mit dem ^{18}O -isotopenmarkierten Komplex *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(^{18}\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2b**) deuten darauf hin, dass es sich dabei vermutlich um ein seltenes Beispiel einer Metallperoxoboranverbindung der Form *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{Cl})(^*\text{O}^*\text{OBCy}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**14a**: * = ^{16}O , **14b**: * = ^{18}O) handelt. Durch die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent $\text{BCl}(\text{Cy})_2$ bildet sich dann der Dichloridokomplex *cis,trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{Cl})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**3**) sowie möglicherweise $\text{Cy}_2\text{BOOBCy}_2$ (**Abb. 71**), welches durch seine vermutlich geringe Stabilität bei Raumtemperatur oder den Abbau durch Spuren von Wasser schwer zu detektieren ist. Der Vergleich der Ergebnisse aus den Umsetzungen von **2a** mit HCl und Trimethylsilylchlorid spricht durchaus für die Bildung einer solchen Verbindung.

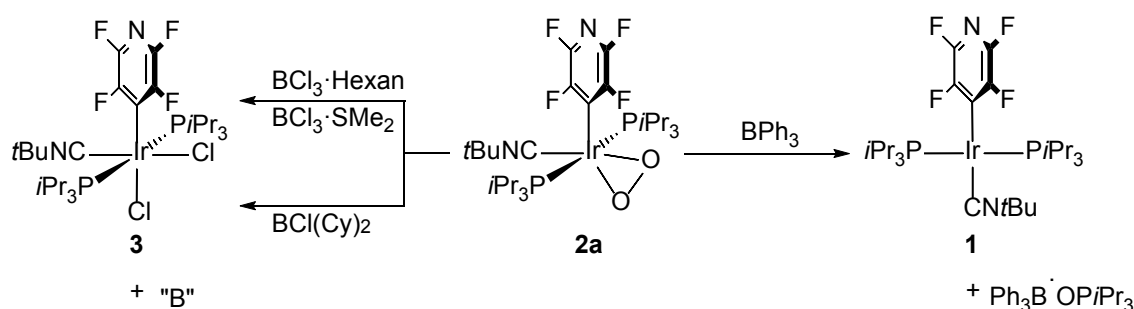


Abb. 71 Reaktivität von Komplex *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) gegenüber borhaltigen Lewisäuren.

Die Verwendung der Lewisäure Triphenylboran in der Aktivierung der metallgebundenen Sauerstoffeinheit von *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) führt zu der Bildung der Iridium(I)-Verbindung *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**1**). Damit konnte das wichtige Ziel der Anbindung von Disauerstoff an einen Übergangsmetallkomplex mit anschließender gezielter Aktivierung der Peroxidoereinheit am Komplex unter Regeneration der Ausgangsverbindung erreicht werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechnik und Chemikalien

Sämtliche Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Inertgasatmosphäre aus Argon an einer *Schlenk line* oder in einer *glovebox* (MBraun) mit Disauerstoffkonzentrationen unter 10 ppm durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet^[116], unter einer Argonatmosphäre destilliert sowie vor der Benutzung mit drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen (Einfrieren-Pumpen-Auftauen) entgast.

Von der Firma Sigma Aldrich wurden folgende Chemikalien bezogen: $^{16}\text{O}_2$, CNtBu, H_2O_2 (als H_2O -Lösung mit 30 % w/w), $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$, Pyridin·HF (mit 70 % HF-Anteil), CsF, Quantofix® Peroxide Teststäbchen, YCl_3 , $\text{BCl}_3\cdot\text{SMe}_2$, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, BClCy_2 (1 M in Hexan), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, BPh_3 und $\text{B}(\text{nBu})_2\text{OTf}$ (1 M in CH_2Cl_2). HCl (1 M in Et_2O) wurde von der Firma ABCR bezogen, DCOOD (95 % in D_2O) von Carl Roth und H_2 von Air Liquide. $^{18}\text{O}_2$ und D_2 wurden von CAMPRO Scientific; HCOOH , CF_3COOH , PiPr_3 , $\text{HSi}(\text{OMe})_3$, ClSiMe_3 und $\text{BCl}_3\cdot\text{Hexan}$ (1 M) wurden von Acros Organics erhalten. Die Verbindung *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)_2]$ wurde über eine zweistufige Syntheseroute aus dem Komplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{H})_5(\text{PiPr}_3)_2]$ dargestellt, welcher ausgehend von $\text{IrCl}_3\cdot\text{nH}_2\text{O}$ über zwei Syntheseschritte zugänglich ist.^[29c,117] Die übrigen Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung.

6.2 Instrumentelle Analytik

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Messungen erfolgten an einem Bruker DPX 300, Bruker Avance III 300, Bruker Avance 400 oder Bruker Avance III 500 Spektrometer. Die chemischen Verschiebungen δ sind in *parts per million* (ppm) gegen die entsprechende Referenz angegeben, die Beträge der Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Restprotonensignals des deuterierten Lösungsmittels kalibriert ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ $\delta = 7.16$ ppm, THF-d_7 $\delta = 3.58$ ppm, Toluol-d_7 $\delta = 2.08$ ppm, CDHCl_2 $\delta = 5.32$ ppm). Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen wurden auf das verwendete Lösungsmittel referenziert (C_6D_6 : $\delta = 128.06$ ppm, THF-d_8 : $\delta = 67.2$ ppm). Soweit nicht anders angegeben erfolgten die Messungen bei 25°C. Für die Kalibrierung der ^{11}B -NMR-Spektren wurde BF_3OEt_2 als externer Standard verwendet (BF_3OEt_2 $\delta = 0.00$ ppm), für die ^{19}F -NMR-Spektren C_6F_6 (C_6F_6 $\delta = -162.9$ ppm) und für die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren H_3PO_4 (H_3PO_4 (85%) $\delta = 0.0$ ppm).

Elementaranalyse

Die Proben wurden zur Bestimmung der C-, H- und N-Gehalte unter Inertbedingungen in Silberschiffchen abgefüllt und vom mikroanalytischen Labor des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin in einer HEKAtech Euro EA 3000-Apparatur verbrannt. Für die Bestimmung der Chlorgehalte wird das Aufschlussverfahren nach SCHÖNINGER verwendet. 3-5 mg der Substanz werden in einem Filterpapier eingewogen, am Quarzhäkchen befestigt, angezündet und sofort in einen mit Sauerstoff gespülten und eine wässrige H_2O_2 -Lösung enthaltenden Rundkolben eingebracht. Der dicht verschlossene Kolben wird nach Ende der Verbrennung geschüttelt und 30 min stehen gelassen. Die Titration der Lösung erfolgt mit Quecksilber(II)perchlorat-Lösung gegen Diphenylcarbazon.

IR-Spektroskopie

Die Infrarotschwingungsspektren wurden mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer aufgenommen, welches mit einem pyroelektrischen Detektor (DTGS-Detektor) sowie mit einer Golden-Gate-ATR-Einheit (Diamant; 4000-400 cm^{-1}) ausgestattet war. Es wurden,

sofern nicht anders vermerkt, Feststoffproben in einer Inertgasatmosphäre aus Argon vermessen.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden an einem Bruker Vertex 70 RAM II Spektrometer mit einem Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1064$ nm als Anregungsquelle und einem MCT-Detektor durchgeführt.

GC-Massenspektrometrie

Die GC-Massenspektren wurden mittels eines Agilent Technologies 6890/5973N GC/MS-Systems aufgenommen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Trennung erfolgte über eine Kapillarsäule (Agilent 19091S-433 Hewlett-Packard 5 MS: 30 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 μ m Filmdicke). Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (70 eV). Als Detektor wurde ein Quadrupol-Massenanalysator mit Sekundärelektronenvervielfacher genutzt.

ESI-Massenspektrometrie

Die hochaufgelösten ESI-Massenspektren wurden an einem Thermo Finnigan LTQ-FT Ultra Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer vom Massenspektrometrie-Service des Instituts für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, gemessen.

Für die Messung des Reaktionsintermediates in der Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) (bzw. *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2b**)) mit BClCy₂ und PiPr₃ wurde ein Agilent 6210 TOF Massenspektrometer mit Elektrosprayionisation (ESI) eingesetzt (siehe Kapitel 6.3.21 und 6.3.22). Die empfindlichen Proben wurden in luftdicht-verschlossene gasdichte Spritzen (Hamilton Serie 1700) gefüllt und dem Nebulizer der ESI-Quelle über einen Spritzenadapter und eine gasdichte Kapillare direkt zugeführt. Die Quelle wurde für die Messungen auf 50°C gekühlt und eine Fragmentator-Spannung von 100mV verwendet.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Strukturanalysen an Einkristallen wurden vom Kristallographielaboratorium des Instituts für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Die Beugungsmuster wurden an einem STOE IPDS 2θ Diffraktometer oder mit einem BRUKER D8 VENTURE Flächendetektor aufgenommen. *Multi-scan* Absorptionskorrektur in SADABS^[118] wurde auf die Daten angewendet, mit Ausnahme von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**), bei dem eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt wurde. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden mit Hilfe der intrinsischen Phasenmethode (BRUKER D8 VENTURE) bzw. mit direkten Methoden (STOE IPDS 2θ) gelöst (SHELXS-97)^[119] und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F² mit allen gemessenen Werten mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert (SHELXL-97 oder SHELXL-2013)^[119-120]. Die metallgebundenen Wasserstoffatome von **6a**, **8a** und **15** wurden auf der jeweiligen Differenz-Fourier-Karte als Restelektronendichte gefunden.

Dichtefunktionaltheorie

Die in dieser Arbeit beschriebenen Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT-Berechnungen) wurden mit dem M06 Funktional^[121] durchgeführt, welches in dem Gaussian09 Programm^[122] implementiert ist. Die Iridiumatome wurden mit dem cc-pVTZ-PP-Basissatz und dem darin enthaltenen skalar-relativistischen effektiven Kernpotential beschrieben.^[123] Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der *iso*-Propylgruppen wurde 6-31G* als Basissatz verwendet^[124], für alle anderen Atome der umfangreichere cc-pVTZ-Basissatz.^[125] Lösungsmiteleinflüsse wurden unter Anwendung eines polarisierbaren Kontinuums (PCM, polarizable continuum model; THF, $\epsilon = 7.4257$) berücksichtigt.^[126] Die Optimierung der Geometrien erfolgte ohne die Einschränkung von Strukturparametern und die ermittelten stationären Punkte wurden durch die Abwesenheit von imaginären Frequenzen in der Frequenzanalyse als lokale Minima charakterisiert.

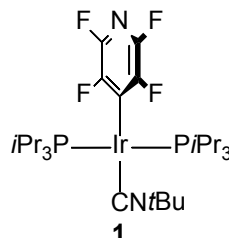
Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem *Reference 600™ Potentiostat* der Firma *Gamry* durchgeführt. Als Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode wurden Platinelektroden verwendet. Vor allen Messungen wurde der Widerstand ermittelt und anschließend in das Messprogramm eingegeben. Alle Versuche wurden in THF mit Tetra-*n*-

butylammonium Hexafluorophosphat als Leitsalz (0.1 M) und einer 1 mM Analytkonzentration durchgeführt. Es wurden jeweils drei Durchläufe gemessen in einem Potentialbereich von $E = -1.5$ bis 1 V mit Vorschubgeschwindigkeiten von 100, 300, 500 und 1000 mV/s.

6.3 Versuchsdurchführungen

6.3.1 Synthese von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**)



Eine Lösung von CNtBu (124 μ l, 1.10 mmol) in Hexan (10 ml) wird zu einer Lösung des Komplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(C₂H₄)(PiPr₃)₂] (759 mg, 1.10 mmol) in Hexan (30 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei RT für 16 h gerührt. Während dieser Zeit verfärbt sich die Lösung von Rot nach Gelb und ein gelb-orangefarbener Feststoff fällt aus. Die Suspension wird filtriert und der Rückstand mit Hexan gewaschen (4 x 5 ml). Der erhaltene Feststoff wird im Vakuum getrocknet und es wird *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) als Produkt erhalten. Ausbeute: 602 mg (0.81 mmol, 74 %).

Analytische Daten für *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.08 (septm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6 H, CH), 1.14 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 36 H, CH(CH₃)₂), 0.95 (s, 9 H, C(CH₃)₃) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-d₈): δ = 2.23 (septm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6 H, CH), 1.39 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.27 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 36 H, CH(CH₃)₂) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 169.5 (tt, ²J_{F,C} = 52 Hz, ²J_{P,C} = 10 Hz, C_{ipso}), 148.1 (m, CN), 146.0 (dm, ¹J_{F,C} = 224 Hz, C_{Ar}), 144.4 (ddd, ¹J_{F,C} = 243 Hz, ²J_{F,C} = 27 Hz, ³J_{P,C} = 12 Hz, C_{Ar}), 54.8 (s, C(CH₃)₃), 29.6 (s, C(CH₃)₃), 26.2 (vt, ¹J_{P,C} = 13 Hz, CH(CH₃)₂), 19.8 (s, CH(CH₃)₂) ppm.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -105.3 (m, 2 F, Ar_F), -116.3 (m, 2 F, Ar_F) ppm.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, THF-d₈): δ = -101.6 (m, 2 F, Ar_F), -114.1 (m, 2 F, Ar_F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 34.6 (s) ppm.

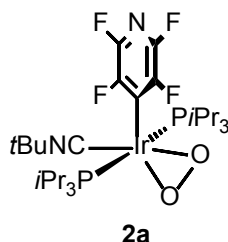
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, THF-d₈): δ = 33.4 (s) ppm.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2062 (s, CN) cm^{-1} .

HR-FT-ESI-MS: ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$ mit $[\text{M}] = \text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{F}_4\text{IrN}_2\text{P}_2$: $m/z = 747.317$; gef.: $m/z = 747.316$.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{F}_4\text{IrN}_2\text{P}_2$ (745.89 g/mol): C 45.09 H 6.89, N 3.76; gef.: C 45.26, H 6.92, N 3.40.

6.3.2 Synthese von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**)



a) Durch eine Lösung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**1**, 85 mg, 0.11 mmol) in THF (20 ml) wird 1 min Disauerstoff geleitet. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt, dabei ändert sich die Farbe zu hellem Gelbgrün. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Feststoff wird mit Hexan gewaschen (5 x 0.5 ml). Es wird *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) als hellgrüner Feststoff erhalten. Ausbeute: 85 mg (0.11 mmol, 96 %).

b) Die Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**1**, 15 mg, 0.02 mmol) wird in THF-d₈ gelöst und mit H₂O₂ versetzt (4 μl , 0.04 mmol, als H₂O-Lösung mit 30 % w/w). Nach 4 d bei 50°C können *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 85 %) und OPiPr₃ (9 %) als einzige Produkte identifiziert werden. Die Ermittlung der Ausbeuten erfolgte durch Integration der Resonanzsignale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum gegen einen Phosphorstandard (H₃PO₄-Kapillare).

c) Die Verbindungen *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**1**, 10 mg, 0.01 mmol) und [FeCp₂]PF₆ (4 mg, 0.01 mmol) werden als Feststoffe miteinander gemischt und in C₆D₆ suspendiert. Durch die Reaktionsmischung wird 1 min Disauerstoff geleitet. Es wird eine instantane Verfärbung zu einem hellen Grün beobachtet. Nach 10 min ist *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) als einziges Produkt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nachweisbar.

d) Eine Reaktion mit 23 mg *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**1** 0.03 mmol) und 10 mol-% [FeCp₂]PF₆ (1 mg) in C₆D₆ liefert einen vollständigen Umsatz zu *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) 4 h nach dem Einleiten von Disauerstoff.

Analytische Daten für *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.21 (septm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6 H, CH), 1.26 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂), 1.07 (s, C(CH₃)₃), 1.06 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, CH(CH₃)₂) ppm, die Resonanzen bei δ = 1.07 und 1.06 ppm überlappen (Gesamtintegral 27 H), die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-d₈): δ = 2.32 (septm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6 H, CH), 1.55 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.31 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂), 1.25 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 150.1 (dm, ¹J_{F,C} = 234 Hz, C_{Ar}), 148.0 (dm, ¹J_{F,C} = 243 Hz, C_{Ar}), 143.8 (dm, ¹J_{F,C} = 243 Hz, C_{Ar}), 133.8 (m, C_{ipso}), 120.9 (m, CN), 56.7 (s, C(CH₃)₃), 30.0 (s, C(CH₃)₃), 23.5 (vt, J_{P,C} = 13 Hz, CH(CH₃)₂), 19.4 (s, CH(CH₃)₂), 19.2 (s, CH(CH₃)₂) ppm, das Signal für ein Ringkohlenstoffatom C_{Ar} wird von dem Resonanzsignal von C₆D₆ überlagert.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -99.8 (m, 2 F, Ar_F), -107.0 (m, 1 F, Ar_F), -116.6 (m, 1 F, Ar_F) ppm.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, THF-d₈): δ = -103.1 (m, 1 F, Ar_F), -103.5 (m, 1 F, Ar_F), -109.6 (m, 1 F, Ar_F), -118.1 (m, 1 F, Ar_F) ppm.

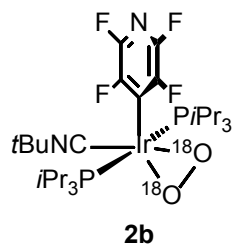
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 3.0 (s) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, THF-d₈): δ = 0.9 (s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2124 (s, CN), 2076 (sh, CN), 833 (m, ¹⁶O¹⁶O) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M+H]⁺ mit [M] = C₂₈H₅₁F₄IrN₂O₂P₂: m/z = 779.306; gef.: m/z = 779.305.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₈H₅₁F₄IrN₂O₂P₂ (777.89 g/mol): C 43.23, H 6.61, N 3.60; gef: C, 43.11, H 6.50, N 3.31.

6.3.3 Synthese von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2b**)

Eine Lösung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) (54 mg, 0.07 mmol) in THF (12 ml) wird mittels drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Anschließend wird die gefrorene Lösung mit ¹⁸O₂ versetzt (0.3 bar) und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und es wird *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2b**) als hellgrüner Feststoff erhalten. Ausbeute: 53 mg (0.07 mmol, 99 %).

Analytische Daten für *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2b**):

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 785 (m, ¹⁸O¹⁸O) cm⁻¹.

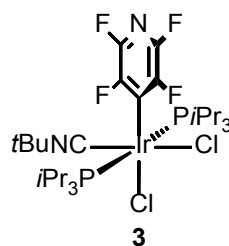
Raman (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 460 (w, Ir¹⁸O) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M+H]⁺ mit [M] = C₂₈H₅₁F₄IrN₂¹⁸O₂P₂: m/z = 783.315; gef.: m/z = 783.315.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₈H₅₁F₄IrN₂¹⁸O₂P₂ (781.89 g/mol): C 43.01, H 6.57, N 3.58; gef.: C, 42.44, H 6.28, N 3.29.

Weitere analytische Daten sind identisch zu *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**).

6.3.4 Synthese von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**3**)



Der Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) (24 mg, 0.03 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst. Es werden 77 µl HCl (1 mol/l in Et₂O, 0.08 mmol) hinzugegeben, wobei sich die Lösung instantan entfärbt. Das Reaktionsgemisch wird für 30 min bei RT gerührt. Die Entstehung von H₂O₂ wird durch die Verfärbung von Quantofix® Peroxide Teststäbchen sowie der Verfärbung einer wässrigen Titanylsulfatlösung nachgewiesen. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der entstehende Feststoff mit Hexan gewaschen (4 x 0.4 ml). Der Komplex *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**3**) wird als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 10 mg (0.01 mmol, 35 %).

Analytische Daten für *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**3**):

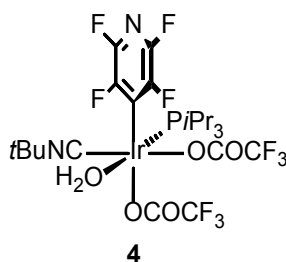
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.99 (septm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6 H, CH), 1.17 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂), 1.02 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.92 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -97.8 (m, 1 F, Ar_F), -99.9 (m, 1 F, Ar_F), -110.8 (m, 1 F, Ar_F), -112.6 (m, 1 F, Ar_F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = -9.5 (s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2219 (sh, CN), 2171 (s, CN) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M-Cl]⁺ mit [M] = C₂₈H₅₁Cl₂F₄IrN₂P₂: *m/z* = 781.277; gef.: *m/z* = 781.277.

6.3.5 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit CF₃COOH

Eine Lösung aus *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) (20 mg, 0.03 mmol) in C₆D₆ (0.45 ml) wird mit CF₃COOH (4 µl, 0.06 mmol) versetzt. Die Farbänderung von Quantofix® Peroxide Teststäbchen sowie von einer wässrigen Titanylsulfatlösung weist die Entstehung von H₂O₂ nach. Die Reaktionsmischung wird filtriert und 40 d bei RT gelagert. Von der Verbindung *cis*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CN*t*Bu)(H₂O)(PiPr₃)] (**4**) bilden sich Einkristalle, welche für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde durch Filtration entfernt und die verbleibenden Einkristalle für weitere Analysen erneut in C₆D₆ gelöst. Ausbeute: 10 mg (0.01 mmol, 40 %).

Analytische Daten für *cis*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CN*t*Bu)(H₂O)(PiPr₃)] (**4**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 9.09 (s, br, 2 H, H₂O), 2.31 (m, 3 H, CH), 0.92 (s, C(CH₃)₃), 0.84 (m, CH(CH₃)₂), 0.75 (m, 9 H, CH(CH₃)₂) ppm; die Resonanzen bei δ = 0.92 und 0.84 ppm überlappen (Gesamtintegral 18 H).

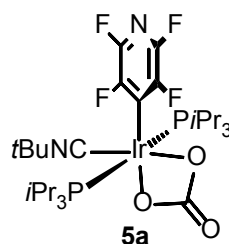
¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -75.2 (s, 3 F, CF₃), -75.5 (s, 3 F, CF₃), -96.0 (m, 1 F, Ar_F), -96.9 (m, 1 F, Ar_F), -120.7 (m, 1 F, Ar_F), -127.2 (m, 1 F, Ar_F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 10.0 (s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2212 (s, CN), 1718 (s, COO), 1672 (s, COO) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M-H]⁻ mit [M] = C₂₃H₃₂F₁₀IrN₂O₅P: m/z = 829.145; gef.: m/z = 829.145.

6.3.6 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(P*i*Pr₃)₂] (**2a**) mit HCOOH



HCOOH (8 μ l, 0.21 mmol) wird bei -80°C zu einer Lösung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(P*i*Pr₃)₂] (**2a**) (32 mg, 0.04 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird sehr langsam auf RT erwärmt und anschließend für 3 d gerührt. Während dieser Zeit wird die Lösung mehrmals entgast, um den gebildeten H₂ zu entfernen. Nach Abschluss der Reaktion werden *trans*-[Ir{ κ^2 -(O,O)-OC(O)O}(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(P*i*Pr₃)₂] (**5a**, 73 %), *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CN*t*Bu)(P*i*Pr₃)₂] (**6a**, 10 %, vgl. Kapitel 6.3.8), *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CN*t*Bu)(P*i*Pr₃)₂] (**8a**, 8 %, vgl. Kapitel 6.3.11) und OP*i*Pr₃ (9 %) als Produkte erhalten.

Analytische Daten für *trans*-[Ir{ κ^2 -(O,O)-OC(O)O}(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(P*i*Pr₃)₂] (**5a**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.26 (septm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6 H, CH), 1.13 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂), 0.99 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, CH(CH₃)₂), 0.95 (s, C(CH₃)₃) ppm, die Resonanzen bei δ = 0.99 and 0.95 ppm überlappen (Gesamtintegral 27 H), die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -98.8 (m, 1 F, Ar_F), -99.4 (m, 1 F, Ar_F), -117.4 (m, 1 F, Ar_F), -119.4 (m, 1 F, Ar_F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 4.8 (s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2168 (s, CN), 1669 (m, CO), 1647 (m, CO) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M+H]⁺ mit [M] = C₂₉H₅₁F₄IrN₂O₃P₂: m/z = 807.301; gef.: m/z = 807.302.

6.3.7 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2b**) mit HCOOH

Eine Lösung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2b**, 47 mg, 0.06 mmol) in Toluol (10 ml) wird auf -80°C gekühlt und HCOOH (12 µl, 0.31 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf RT erwärmt und für 3 d unter wiederholtem Austausch der Atmosphäre gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt wurde, wird das Rohprodukt mit Hexan gewaschen (4 x 0.8 ml) und gefriergetrocknet. Die Bildung von *trans*-[Ir{η²-CO(¹⁸O)₂}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**5b**) wird über vergleichbare NMR-Spektren zu der isotopologen Verbindung **5a** (vgl. Kapitel 6.3.6) nachgewiesen. Der Komplex **5b** liegt zu 48 % in dem Produktgemisch vor, zusammen mit *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8a**, 22 %, vgl. Kapitel 6.3.11), OPiPr₃ (16 %) und *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**, 14 %, vgl. Kapitel 6.3.8).

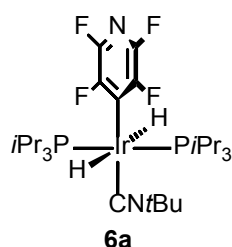
Analytische Daten für *trans*-[Ir{η²-CO(¹⁸O)₂}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**5b**):

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2168 (m, CN), 1617 (m, C¹⁸O), 1599 (m, C¹⁸O) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M+H]⁺ mit [M] = C₂₉H₅₁F₄IrN₂O¹⁸O₂P₂: m/z = 811.310; gef.: m/z = 811.310.

Weitere analytische Daten sind identisch zu *trans*-[Ir{κ²-(O,O)-OC(O)O}(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**5a**).

6.3.8 Synthese von *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**)



Eine Lösung des Komplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**, 41 mg, 0.06 mmol) in THF (5 ml) wird mit HCOOH (15 µl, 0.55 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei RT für 30 min gerührt. Eine Entfärbung der Lösung sowie eine Gasentwicklung kann beobachtet werden. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen (3 x 0.7 ml). Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet und es wird

trans,trans-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**) als Produkt erhalten. Ausbeute: 31 mg (0.06 mmol, 99 %)

Analytische Daten für *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**)

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.74 (septm, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6 H, CH), 1.13 (dm, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 36 H, CH(CH₃)₂), 0.83 (s, 9 H, C(CH₃)₃), -9.62 (tm, ²J_{P,H} = 15.0 Hz, 2 H, IrH) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus einem ¹H{¹⁹F}-NMR- bzw. ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -99.9 (m, 2 F, Ar_F), -101.2 (m, 2 F, Ar_F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 29.1 (s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2138 (s, CN), 2086 (w, CN), 1792 (s, IrH₂) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M-H]⁺ mit [M] = C₂₈H₅₃F₄IrN₂P₂: *m/z* = 747.317; gef.: *m/z* = 747.317.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₈H₅₃F₄IrN₂P₂ (747.90 g/mol): C 44.97, H 7.14, N 3.75; gef.: C 44.20, H 7.09, N 3.78.

6.3.9 Synthese von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H){OC(O)H}(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**7**)

a) In ein Young®-NMR-Rohr mit einer Lösung aus *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**, 15 mg, 0.02 mmol) in THF-d₈ (0.3 ml) wird bei -196°C eine Lösung aus HCOOH (4 µl, 0.10 mmol) in THF-d₈ (0.3 ml) kondensiert. Die Lösung erreicht -80°C im NMR-Spektrometer. In einem Temperaturbereich von -80°C bis 0°C kann das Intermediat detektiert werden. Es wird anhand der ³¹P{¹H}- und ¹H-NMR-Spektren als *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H){OC(O)H}(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**7**) identifiziert. Bei RT ist nur noch das Produkt der Reaktion *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**, siehe Kapitel 6.3.8) nachweisbar.

b) Eine Lösung aus HCOOH (12 µl, 0.31 mmol) in THF (0.2 ml) wird durch Kondensation bei -196°C in ein Young®-NMR-Rohr mit einer Lösung aus *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**, 46 mg, 0.06 mmol) in THF (0.2 ml) überführt. Für die Messung wird die Reaktionsmischung im Spektrometer auf -70°C erwärmt und die Reaktion Raman-spektroskopisch verfolgt.

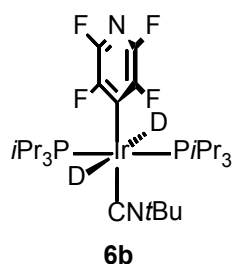
Analytische Daten für *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H){OC(O)H}(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**7**):

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-d₈, -40°C): δ = 8.13 (s, br, 1 H, OC(O)H), 2.37 (br, 6 H, CH), 1.50 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.21 (m, br, 36 H, CH(CH₃)₂), -24.00 (m, br, 1 H, IrH) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, THF-d₈, -40°C): δ = 10.0 (s) ppm.

Raman (THF, -70°C): $\tilde{\nu}$ = 2185 (w, CN) cm⁻¹.

6.3.10 Synthese von *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(D)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6b**)



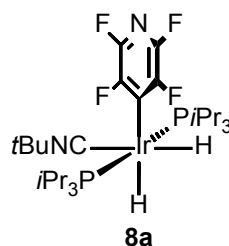
Die Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**, 20 mg, 0.03 mmol) wird in THF (2.5 ml) gelöst und DCOOD (12 µl, 0.32 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wird 30 min bei RT gerührt, wobei eine Entfärbung der Lösung und eine Gasentwicklung zu beobachten sind. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 20 mg (0.03 mmol, 99 %).

Analytische Daten für *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(D)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6b**):

²H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = -9.53 (br, IrD) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2138 (s, CN), 2082 (w, CN), 1792 (w, IrH₂), 1278 (s, IrD₂) cm⁻¹.

Weitere analytisch Daten sind identisch zu *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**6a**).

6.3.11 Synthese von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**8a**)

In eine Lösung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**1**, 33 mg, 0.04 mmol) in THF (7 ml) wird für 3 min Diwasserstoff eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird 3 d bei RT gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand mit Hexan gewaschen (3 x 0.4 ml). Ausbeute: 31 mg (0.04 mmol, 95 %).

Analytische Daten für *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**8a**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.87 (septm, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6 H, CH), 1.09 (s, C(CH₃)₃), 1.04 (dm, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, CH(CH₃)₂), 1.01 (dm, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, CH(CH₃)₂), -12.84 (tdd, ²J_{P,H} = 17.9 Hz, ²J_{H,H} = 5.1 Hz, J_{F,H} = 16.0 Hz, 1 H, IrH), -15.52 (tdm, ²J_{P,H} = 17.1 Hz, ²J_{H,H} = 5.1 Hz, 1 H, IrH) ppm, die Resonanzen bei δ = 1.09, 1.04 und 1.01 ppm überlappen (Gesamtintegral 45 H), die Kopplungskonstanten wurden aus einem ¹H{¹⁹F}-NMR- bzw. ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

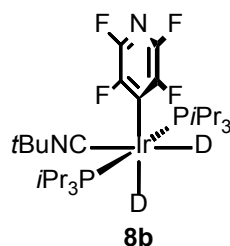
¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -100.5 (m, 1 F, Ar_F), -101.7 (m, 1 F, Ar_F), -103.0 (m, 1 F, Ar_F), -109.9 (m, 1 F, Ar_F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 32.1 (s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2149 (s, CN, IrH₂), 2091 (m, CN, IrH₂), 2056 (m, IrH₂) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M+H]⁺ mit [M] = C₂₈H₅₃F₄IrN₂P₂: *m/z* = 749.332; gef.: *m/z* = 749.332.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₈H₅₃F₄IrN₂P₂ (747.90 g/mol): C 44.97, H 7.14, N 3.75; gef.: C 45.13, H 7.20, N 3.83.

6.3.12 Synthese von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(D)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8b**)

Der Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**, 29 mg, 0.04 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst und dreimal mit Hilfe der *freeze-pump-thaw*-Methode entgast. Danach wird eine D₂-Atmosphäre auf den Schlenkkolben gegeben und auf RT erwärmt. Nach 3 d Rühren bei RT werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff wird mit Hexan gewaschen (3 x 0.4 ml). Ausbeute: 26 mg (0.03 mmol, 90 %).

Analytische Daten für *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(D)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8b**):

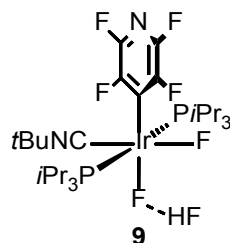
²H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = -13.21 (s, br, 1 D, IrD), -15.72 (s, br, 1 D, IrD) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2129 (s, CN), 1513 (m, IrD₂), 1481 (m, IrD₂) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M+H]⁺ mit [M] = C₂₈H₅₁D₂F₄IrN₂P₂: *m/z* = 751.345; gef.: *m/z* = 751.345.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₈H₅₁D₂F₄IrN₂P₂ (749.92 g/mol): C 44.85, H 7.39, N 3.74; gef.: C 44.33, H 7.08, N 3.38.

Weitere analytisch Daten sind identisch zu *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**8a**).

6.3.13 Synthese von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**)

Die Syntheseführung findet in einem PFA-Reaktionsgefäß statt. Eine Lösung des Komplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 100 mg, 0.13 mmol) in Benzol (5 ml) wird mit Pyridin·HF (10 µl, 0.39 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei RT gerührt. Die

flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen (3 x 0.7 ml). Der hellgelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet und als Produkt *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**) erhalten. Ausbeute: 40 mg (0.05 mmol, 39 %).

Analytische Daten für *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 8.64 (s, br, FHF), 2.47 (septm, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 6 H, CH), 1.13 (m, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 36 H, CH(CH₃)₂), 1.04 (s, 9 H, C(CH₃)₃) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, THF-d₈): δ = 7.87 (s, br, FHF) 2.61 (septm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6 H, CH), 1.55 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.31 (m, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 36 H, CH(CH₃)₂) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -98.9 (m, 1 F, Ar_F), -100.1 (m, 1 F, Ar_F), -116.1 (m, 1 F, Ar_F), -120.4 (m, 1 F, Ar_F), -180.5 (s, br, IrFHF), -339.7 (m, 1 F, IrFHF), -348.9 (m, 1 F, IrF) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, THF-d₈): δ = -100.5 (m, 1 F, Ar_F), -101.1 (m, 1 F, Ar_F), -115.8 (m, 1 F, Ar_F), -121.2 (dm, J_{F,F} = 70 Hz, 1 F, Ar_F), -191.8 (s, br, IrFHF), -339.5 (dt, ²J_{F,F} = 134 Hz, ²J_{P,F} = 19 Hz, 1 F, IrFHF), -349.0 (dtd, ²J_{F,F} = 134 Hz, ²J_{P,F} = 26 Hz, J_{F,F} = 70 Hz, 1 F, IrF) ppm.

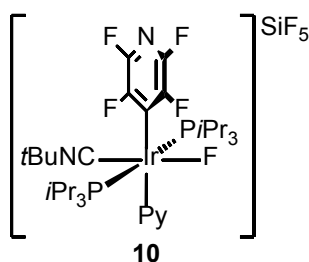
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 8.8 (dd, ²J_{P,F} = 26 Hz, ²J_{P,F} = 19 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, THF-d₈): δ = 8.3 (dd, ²J_{P,F} = 26 Hz, ²J_{P,F} = 19 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2812 (m, br, FHF), 2168 (s, CN), 1809 (w, br, FHF), 1716 (w, br, FHF) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M-FHF]⁺ mit [M] = C₂₈H₅₂F₇IrN₂P₂: m/z = 765.307; gef.: m/z = 765.308.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₈H₅₂F₇IrN₂P₂ (745.89 g/mol): C 41.84 H 6.52, N 3.48; gef.: C 42.04, H 6.27, N 3.92.

6.3.14 Synthese von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**)

a) Der Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**) (15 mg, 0.02 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst und mit Hexan (10 ml) versetzt. Es wird dabei das Rohprodukt von **9** verwendet, welches synthesebedingt noch geringe Anteile Pyridin enthält. Nach zwei Wochen bei RT werden Einkristalle der Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**) erhalten, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind.

b) Eine Reaktionslösung (0.5 ml) von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**9**) (10 mg, 0.01 mmol) in C₆D₆ wird in einem Glas-NMR-Rohr hergestellt. Nach 20 h bei RT liegen **10** und die Ausgangsverbindung **9** in einem Integralverhältnis von 1:0.5 vor. Der Iridiumkomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**) lässt sich anhand der NMR-Spektren identifizieren.

Analytische Daten für *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 9.45 (m, 1 H, Ar_H), 9.28 (m, 1 H, Ar_H), 8.51 (m, 1 H, Ar_H), ein Signal von C₅H₅N wird vom Restprotonensignal des Lösungsmittels überdeckt, 6.58 (m, 1 H, Ar_H), 1.80 (septm, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 6 H, CH), 1.50 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.83 (dm, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂), 0.63 (m, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

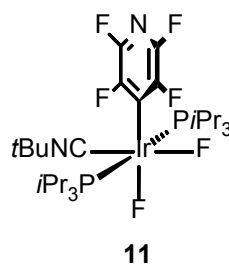
¹⁹F-NMR-(282.4 MHz, C₆D₆): δ = -97.3 (m, 1 F, Ar_F), -97.8 (m, 1 F, Ar_F), -111.8 (m, 1 F, Ar_F), -118.2 (m, 1 F, Ar_F), -136.2 (s, 5 F, SiF₅), -361.9 (m, br, 1 F, IrF) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.1 (d, ²J_{P,F} = 27 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2172 (s, CN) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M]⁺ mit [M] = C₃₃H₅₆F₅IrN₃P₂: *m/z* = 844.350; gef.: *m/z* = 844.350.

6.3.15 Synthese von *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**11**)



a) Es werden 20 µl Pyridin·HF (0.64 mmol) zu einer Lösung des Komplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 50 mg, 0.06 mmol) in Benzol (4 ml) in einem PFA-Reaktionsgefäß gegeben. Die Lösung wird 4 h bei RT gerührt. Anschließend wird CsF als Feststoff hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird danach bei RT für weitere 16 h gerührt. Die Suspension wird filtriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit Hexan gewaschen (3 x 0.3 ml) und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Es wird *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**11**) als beiger Feststoff erhalten. Ausbeute: 40 mg (0.05 mmol, 80 %).

b) Eine C₆D₆-Lösung (0.4 ml) von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**9**) (15 mg, 0.02 mmol) in einem PFA-Inliner wird mit CsF versetzt. Nach 18 h bei RT lässt sich *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**11**) NMR-spektroskopisch als einzige Iridiumspezies identifizieren.

Analytische Daten für *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**11**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.56 (septm, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 6 H, CH), 1.19 (dm, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 36 H, CH(CH₃)₂), 1.05 (s, 9 H, C(CH₃)₃) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -99.6 (m, 1 F, Ar_F), -100.8 (m, 1 F, Ar_F), -116.0 (m, 1 F, Ar_F), -120.4 (dm, J_{F,F} = 65 Hz, 1 F, Ar_F), -349.9 (dtd, ²J_{F,F} = 148 Hz, ²J_{P,F} = 27 Hz, J_{F,F} = 65 Hz, 1 F, IrF), -352.9 (dt, ²J_{F,F} = 148 Hz, ²J_{P,F} = 22 Hz, 1 F, IrF) ppm.

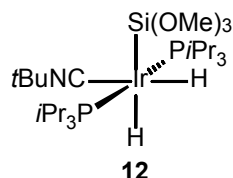
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 7.1 (dd, ²J_{P,F} = 27 Hz, ²J_{P,F} = 22 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2162 (s, CN) cm⁻¹.

HR-FT-ESI-MS: ber. für [M-F]⁺ mit [M] = C₂₈H₅₁F₆IrN₂P₂: *m/z* = 765.307; gef.: *m/z* = 765.307.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{28}H_{51}F_6IrN_2P_2$ (783.89 g/mol): C 42.90 H 6.56, N 3.57; gef.: C 43.15, H 6.53, N 3.59.

6.3.16 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit HSi(OMe)₃



Der Iridiumkomplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 11 mg, 0.01 mmol) wird in C₆D₆ gelöst und 8 µl HSi(OMe)₃ (0.06 mmol) werden hinzugefügt. Nach 4.5 h bei 60°C kann anhand der NMR-Spektren ein vollständiger Verbrauch des Eduktes **2a** beobachtet werden. Als einzige Produkte im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum können *cis,trans*-[Ir(H)₂{Si(OMe)₃}(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**12**, 27 %), **12*** (10 %) und OPiPr₃ (5 %) identifiziert werden. Die Ausbeuten wurden mit Hilfe eines Standards (H₃PO₄-Kapillare) bestimmt. Die Identifizierung der Komplexe erfolgte zusätzlich zur NMR-Spektroskopie über IR-Spektroskopie und hochauflösende LIFDI-Massenspektrometrie. Die Zuordnung der gebildeten Siliziumspezies erfolgte anhand des ¹H-²⁹Si-HMBC-NMR-Spektrums und GC-Massenspektrometrie.

Analytische Daten für *cis,trans*-[Ir(H)₂{Si(OMe)₃}(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**12**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.74 (s, OCH₃), 2.42 (septm, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6 H, CH), 1.28 (m, 36 H, CH(CH₃)₂), 1.18 (s, 9 H, C(CH₃)₃), -12.67 (dt, ²J_{H,H} = 5.0 Hz, ²J_{P,H} = 19.4 Hz, 1H), -14.23 (dt, ²J_{H,H} = 5.0 Hz, ²J_{P,H} = 17.7 Hz, 1 H) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus einem ¹H{¹⁹F}-NMR- bzw. ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erhalten.

¹H-²⁹Si-HMBC-NMR (300.1/59.6 MHz, C₆D₆): δ = 3.7/-17.4 (s/s, Si(OCH₃)₃), -12.7/-17.4 (s/m, SiIrH), -14.2/-17.4 (s/m, (SiIrH) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 33.2 ppm.

IR (ATR, Eindampfen einer C₆D₆-Reaktionslösung): $\tilde{\nu}$ = 2139 (s, CN), 2069 (w, br, IrH) cm⁻¹.

HR-LIFDI-MS: ber. für [M-H]⁺ mit [M] = C₂₆H₆₂IrNO₃P₂Si: *m/z* = 718; gef.: *m/z* = 718; ber. für [M-H-{Si(OMe)₃}]⁺ mit [M] = C₂₆H₆₂IrNO₃P₂Si: *m/z* = 597; gef.: *m/z* = 597.

Analytische Daten für **12***:

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 3.75 (s, OCH_3), 2.42 (septm, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6 H, CH), 1.28 (m, 36 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -12.76 (dt, $^2J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 19.5$ Hz, 1H), -14.23 (dt, $^2J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 17.8$ Hz, 1 H) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus einem $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR- bzw. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum erhalten.

^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR (300.1/59.6 MHz, C_6D_6): δ = 3.8/-27.5 (s/s, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), -12.7/-27.5 (s/m, SiIrH), -14.2/-27.5 (s/m, SiIrH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 33.0 ppm.

IR (ATR, Eindampfen einer C_6D_6 -Reaktionslösung): $\tilde{\nu}$ = 2147 (s, CN) cm^{-1} .

Analytische Daten für $(\text{MeO})_3\text{SiOSi}(\text{OMe})_3$:^[94,127]

^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR (300.1/59.6 MHz, C_6D_6): δ = 3.5/-85.7 (s/s, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) ppm.

6.3.17 Umsetzung von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**) mit ClSiMe_3

a) Zu einer Lösung von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**, 14 mg, 0.02 mmol) in C_6D_6 (0.5 ml) werden 5 μl ClSiMe_3 (0.04 mmol) gegeben. Nach 20 min kann *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{Cl})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**3**) durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten als Produkt identifiziert werden (siehe Kapitel 6.3.4). Durch Verwendung eines Standards (H_3PO_4 -Kapillare) kann anhand des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums eine Ausbeute von 42 % bestimmt werden. Zusätzlich wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung von zwei unbekannten Verbindungen beobachtet, welche zu jeweils 2 % gebildet werden. Als weiteres Produkt wird $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ anhand der ^1H -NMR- und GC/MS-Daten durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

b) Der Iridiumkomplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2a**, 15 mg, 0.02 mmol) wird in Toluol- d_8 gelöst (0.45 ml) und auf -30°C gekühlt. Anschließend wird ClSiMe_3 (2.5 μl , 0.02 mmol) hinzugefügt und die Probe im NMR-Spektrometer auf RT erwärmt. Nach 15 min Reaktionszeit kann ein Intermediat detektiert werden. Anhand der NMR-spektroskopischen Daten wird *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{Cl})(\text{OOSiMe}_3)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**13**) als Struktur postuliert. Die

Ausgangsverbindung **2a** und der Komplex **3** werden nach 1 h bei RT als vorliegende Spezies identifiziert.

Analytische Daten für *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OOSiMe₃)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**13**):

¹H-NMR (300.1 MHz, Toluol-d₈): δ = 2.79 (m, CH), 1.23 (m, CH(CH₃)₂), 1.02 (s, C(CH₃)₃), 0.18 (s, Si(CH₃)₃) ppm.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, Toluol-d₈): δ = -98.4 (m, Ar_F), -99.9 (m, Ar_F), -114.4 (m, Ar_F), -119.4 (m, Ar_F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-d₈): δ = -3.3 (s) ppm.

Analytische Daten für Me₃SiOOSiMe₃:^[103]

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.11 (s) ppm.

6.3.18 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit YCl₃

Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 30 mg, 0.04 mmol) und YCl₃ (8 mg, 0.04 mmol) werden in THF (5 ml) suspendiert und 10 min im Ultraschallbad behandelt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand zwei Mal mit je 1 ml Benzol extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und es wird ein beiger Rückstand erhalten. Als Produkt wird *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**) anhand der NMR-Spektren identifiziert (vgl. Kapitel 6.3.4). Ausbeute: 7 mg (0.01 mmol, 23 %). Es wird vermutet, dass sich außerdem Y₂O₃ bildet, welches jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.

6.3.19 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit BCl₃·Hexan

Es werden 13 µl BCl₃·Hexan (0.01 mmol, 1 M) zu einer Lösung des Komplexes *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 10 mg, 0.01 mmol) in C₆D₆ in einem NMR-Rohr gegeben. Die Reaktionslösung entfärbt sich und die Bildung eines Niederschlages wird beobachtet. Nach 10 min werden anhand der NMR-Spektren *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**, 70 %) und Cl₃B·OPiPr₃ (7 %) als Produkte in Lösung nachgewiesen. Die Ausbeute wird mit Hilfe eines Standards (H₃PO₄-Kapillare) bestimmt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der getrocknete Rückstand mit Aceton und einer C₆D₆-Kapillare versetzt. In der Suspension werden Cl₃B·OPiPr₃ und B(OH)₃ ¹¹B-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit jeweils einer authentischen Probe identifiziert.

Analytische Daten von Cl₃B·OPiPr₃:

¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 87 (m) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 5.7 (d, ²J_{P,11B} = 3 Hz) ppm.

Analytische Daten für B(OH)₃:

¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 21 (s, br) ppm.

6.3.20 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit BCl₃·SMe₂

Die Verbindung *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 16 mg, 0.02 mmol) wird in C₆D₆ (0.4 ml) gelöst und mit einer Lösung von BCl₃·SMe₂ (4 mg, 0.02 mmol) in C₆D₆ (0.2 ml) versetzt. Die Reaktionslösung wird instantan entfärbt und es bildet sich ein feiner Niederschlag. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen kann nach 5 min ein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Als Hauptprodukt wird *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**) identifiziert (49 %, siehe Kapitel 6.3.4), zusammen mit

weiteren unbekannten Spezies (jeweils 3 % oder weniger). Die Bestimmung der Ausbeute erfolgt anhand des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums mit Hilfe eines Standards (H_3PO_4 -Kapillare).

6.3.21 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit BF₃·OEt₂

a) Es werden 20 mg *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 0.03 mmol) in C₆D₆ (0.5 ml) gelöst und bei RT mit BF₃·OEt₂ (7 µl, 0.03 mmol) versetzt. Nach 1 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird erneut in C₆D₆ aufgenommen und die Bildung von F₃B·OPiPr₃ wird NMR-spektroskopisch durch den Vergleich mit einer authentischen Probe als Produkt identifiziert.

b) Der Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 10 mg, 0.01 mmol) wird in C₆D₆ (0.3 ml) gelöst und bei RT zu einer Lösung aus PiPr₃ (2.5 µl, 0.01 mmol) und BF₃·OEt₂ (1.6 µl, 0.01 mmol) in C₆D₆ (0.3 ml) gegeben. Nach 18 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der resultierende Rückstand wird mit Hexan gewaschen (3 x 0.5 ml) und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der gelbe Feststoff erneut in C₆D₆ gelöst. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen können F₃B·OPiPr₃ und OPiPr₃ sowie eine unbekannte Iridiumspezies als Produkte nachgewiesen werden.

Analytische Daten für F₃B·OPiPr₃:

^{11}B -NMR (96.3 MHz, C₆D₆): $\delta = -1$ (s, br) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 78.6$ (m, br) ppm.

Analytische Daten für die unbekannte Iridiumspezies:

^1H -NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 2.45$ (m, CH), 1.19 (s, C(CH₃)₃) ppm, weitere Signale können auf Grund der Überlagerung mit den Signalen von F₃B·OPiPr₃ und OPiPr₃ nicht zugeordnet werden.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -98.0$ (m, 1 F, Ar_F), -99.1 (m, 1 F, Ar_F), -114.6 (m, 1 F, Ar_F), -118.8 (dm, $J_{\text{F,F}} = 74$ Hz, 1 F, Ar_F) -355.7 (dt, $J_{\text{F,F}} = 74$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 28$ Hz, IrF) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.2$ (d, $^2J_{\text{P,F}} = 28$ Hz) ppm.

6.3.22 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit BClCy₂

a) Eine Lösung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 32 mg, 0.04 mmol) in Benzol (5 ml) wird mit 82 µl BClCy₂ (0.08 mmol, 1 M in Hexan) versetzt und 2.5 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der resultierende Feststoff wird mit Hexan gewaschen (4 x 0.5 ml) und anschließend gefriergetrocknet. Anhand der NMR-, IR- und ESI-MS-Spektren wird *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**) als Produkt identifiziert (siehe Kapitel 6.3.4). Auswaage: 30 mg.

b) BClCy₂ (13 µl, 0.01 mmol, 1 M in Hexan) und PiPr₃ (2.5 µl, 0.01 mmol) werden in C₆D₆ gelöst und mit Hilfe einer PTFE-Kanüle zu *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 10 mg, 0.01 mmol) gegeben. Nach 30 min kann ein Intermediat anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen nachgewiesen werden. Zusammen mit den erhaltenen IR-spektroskopischen und HR-FT-ESI-MS-Daten wird *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OBCy₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**14a**) als Strukturvorschlag formuliert. Das Endprodukt der Reaktion ist wie in der unter a) beschriebenen Umsetzung *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**3**).

c) Der Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 22 mg, 0.03 mmol) wird in Toluol-d₈ gelöst und zuerst mit PiPr₃ (10 µl, 0.05 mmol) und anschließend mit BClCy₂ (37 µl, 0.04 mmol, 1 M in Hexan) versetzt. Die Probe wird im NMR-Gerät auf -30°C gekühlt und anschließend schrittweise auf RT erwärmt. Die Bildung von Cy₂BOBCy₂ und (CyBO)₃ wird jeweils durch den Vergleich der ¹¹B-NMR-Daten mit authentischen Proben belegt. (CyBO)₃ kann zusätzlich durch GC/MS-Spektrometrie nachgewiesen werden. Es entsteht ebenfalls Komplex **3** als weiteres Hauptprodukt.

d) Eine Lösung aus *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 18 mg, 0.02 mmol) in Benzol wird mit einer Lösung aus BClCy₂ (23 µl, 0.02 mmol, 1 M in Hexan) und PiPr₃ (4 µl, 0.02 mmol) in Benzol versetzt. Nach 20 min werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das erhaltene Öl mittels IR-Spektroskopie untersucht.

Analytische Daten *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OBCy₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**14a**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.85 (m, CH), 1.19 (m, CH(CH₃)₂), 1.05 (s, C(CH₃)₃) ppm, eine Integration der Signale ist auf Grund der Überlagerung mit Edukt- und Produkt- sowie Cyclohexyl- und Hexan-Signalen nicht möglich.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 4$ (s, br), 0 (s, br) ppm.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -99.3$ (m, 1 F, Ar_F), -100.1 (m, 1 F, Ar_F), -112.8 (m, 1 F, Ar_F), -122.0 (m, 1 F, Ar_F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.9$ (s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2160$ (s, CN), 821 (m, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) cm^{-1} .

HR-FT-ESI-MS: ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$ mit $[\text{M}] = \text{C}_{40}\text{H}_{73}\text{BClF}_4\text{IrN}_2\text{O}_2\text{P}_2$: $m/z = 991.457$; gef.: $m/z = 991.405$.

Analytische Daten für $\text{Cy}_2\text{BOBCy}_2$:

^{11}B -NMR (96.3 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 52$ (br) ppm.

Analytische Daten für $(\text{CyBO})_3$:

^{11}B -NMR (96.3 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 30$ (br) ppm.

6.3.23 Umsetzung von *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(^{18}\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2b**) mit BClCy_2

Für das Isotopenmarkierungsexperiment wird *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(^{18}\text{O}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2b**, 12 mg, 0.02 mmol) in Benzol gelöst (0.9 ml) und bei RT zuerst mit PiPr_3 (5 μl , 0.03 mmol) und anschließend BClCy_2 (19 μl , 0.02 mmol, 1 M in Hexan) versetzt. Im Rohprodukt können Hinweise auf *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{Cl})(^{18}\text{O}^{18}\text{OBCy}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**14b**) erhalten werden. Als Endprodukt der Reaktion wird wiederum *cis,trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{Cl})_2(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**3**) erhalten.

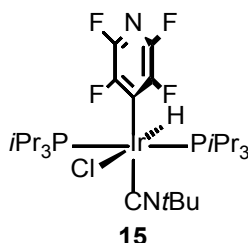
Analytische Daten für *trans*- $[\text{Ir}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{Cl})(^{18}\text{O}^{18}\text{OBCy}_2)(\text{CNtBu})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**14b**):

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 787$ (m, $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$) cm^{-1} .

HR-FT-ESI-MS: ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$ mit $[\text{M}] = \text{C}_{40}\text{H}_{73}\text{BClF}_4\text{IrN}_2^{18}\text{O}_2\text{P}_2$: $m/z = 995.466$; gef.: $m/z = 995.400$.

Weitere analytisch Daten sind identisch zu *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OOCy₂)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**14a**).

6.3.24 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**) mit BClCy₂



a) Es wird *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**, 14 mg, 0.02 mmol) in THF (1.5 ml) gelöst und BClCy₂ (94 µl, 0.10 mmol, 1 M in Hexan) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 x 0.5 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen wird *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**) als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 12 mg (0.02 mmol, 79 %). Eine eindeutige Identifizierung der borhaltigen Produkte war nicht möglich.

b) Eine Lösung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**, 59 mg, 0.08 mmol) in THF (5 ml) wird nacheinander mit 145 µl BClCy₂ (0.15 mmol, 1 M in Hexan, getrocknet über Molsieb) und H₂O (10 µl) versetzt. Nach Rühren der Lösung für 1 h bei RT wird das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan (3 x 1 ml) gewaschen und gefriergetrocknet. Ausbeute: 47 mg (0.06 mmol, 76 %).

Analytische Daten für *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**):

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.18 (septm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6 H, CH), 1.17 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂), 1.06 (dm, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂), 0.90 (s, 9 H, C(CH₃)₃), -20.08 (td, ²J_{P,H} = 12.6 Hz, ¹J_{F,H} = 8.2 Hz, 1 H, IrH) ppm, die Kopplungskonstanten wurden aus dem ¹H{³¹P}-NMR- bzw. ¹H{¹⁹F}-NMR-Spektrum erhalten.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -99.8 (m, 1 F, Ar_F), -100.2 (m, 1 F, Ar_F), -100.8 (dm, ¹J_{F,H} = 8.2 Hz, 1 F, Ar_F), -114.0 (m, 1 F, Ar_F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 8.2 (s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2248 (w, IrH), 2162 (s, CN) cm^{-1} .

HR-FT-ESI-MS: ber. für $[\text{M-Cl}]^+$ mit $[\text{M}] = \text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{ClF}_4\text{IrN}_2\text{P}_2$: $m/z = 747.317$;
gef. $m/z = 747.313$.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{ClF}_4\text{IrN}_2\text{P}_2$ (782.35 g/mol) C 42.99 H 6.70, N 3.58;
gef. C 43.82, H 7.24, N, 3.24.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{ClF}_4\text{IrN}_2\text{P}_2$ (782.35 g/mol) Cl 4.53; gef. Cl 4.53.

6.2.25 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit B(C₆F₅)₃

Es werden 9 mg *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 0.01 mmol) in THF-*d*₈ (0.5 ml) gelöst und bei RT mit B(C₆F₅)₃ (6 mg, 0.01 mmol) versetzt. Nach 1 h wird anhand des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums die Bildung einer unbekannten Iridiumverbindung nachgewiesen, zusammen mit einigen Signalen geringer Intensität. Anschließend wird die Reaktionslösung auf -50°C gekühlt und mit Pyridin (1.2 μl , 0.01 mmol) versetzt. Anhand der NMR-spektroskopischen Daten kann *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) als Hauptprodukt identifiziert werden. Ein analoger Reaktionsverlauf kann bei der Umsetzung von 8 mg *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 0.01 mmol) mit B(C₆F₅)₃ (5 mg, 0.01 mmol) und Lutidin (1 μl , 0.01 mmol) beobachtet werden.

Analytische Daten für die unbekannte Iridiumverbindung:

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 83.0$ (br) ppm.

6.3.26 Umsetzung von *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**) mit BPh₃

a) Der Komplex *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**2a**, 9 mg, 0.01 mmol) wird in C₆D₆ gelöst und bei RT mit BPh₃ (3 mg, 0.01 mmol) versetzt. Nach 1 d kann anhand der NMR-Spektren ein vollständiger Umsatz von **2a** beobachtet werden. Mit Hilfe eines Standards (H₃PO₄-Kapillare) können OPiPr₃ (18 %) und *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂] (**1**, 15 %, siehe Kapitel 6.3.1) als Hauptprodukte (Intensitätsverhältnis 1.2:1) anhand des ³¹P{¹H}-NMR-

Spektrums identifiziert werden, zusammen mit drei unbekannten Verbindungen (jeweils 2 %). Die Identität der borhaltigen Verbindung konnte nicht eindeutig geklärt werden.

b) BPh_3 (3 mg, 0.01 mmol) wird in C_6D_6 gelöst, $\text{P}i\text{Pr}_3$ (2.5 μl , 0.01 mmol) hinzugefügt und die Lösung zu *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2a**, 10 mg, 0.01 mmol) gegeben. Nach 1 d können als Hauptprodukte $\text{OP}i\text{Pr}_3$ und *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**) in einem Integralverhältnis von 1:1.8 mit Hilfe des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums nachgewiesen werden.

6.3.27 Umsetzung von *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2a**) mit $\text{B}(n\text{Bu})_2\text{OTf}$

Die Verbindungen *trans*- $[\text{Ir}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{O}_2)(\text{CN}t\text{Bu})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2a**, 7 mg, 0.01 mmol) und $\text{B}(n\text{Bu})_2\text{OTf}$ (1 M in CH_2Cl_2 , 9 μl , 0.01 mmol) werden separat in jeweils 0.3 ml CD_2Cl_2 gelöst und auf -80°C gekühlt. Beide Lösungen werden bei -80°C vereinigt und die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt. Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen die Bildung mehrerer Verbindungen, welche nicht identifiziert werden konnten.

7 Literatur

- [1] a) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2009**;
b) C. Tejel, M. A. Ciriano, in *Organometallic Oxidation Catalysis* (Eds.: F. Meyer, C. Limberg), Springer, Berlin, **2007**, 97-124; c) S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3480-3501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400-3420; d) B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4236-4251; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4142-4157; e) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112-6136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932-5954.
- [2] a) A. O. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1587-1590; b) H. Mimoun, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 750-766; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 734-750.
- [3] Y. Ishii, S. Sakaguchi, in *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, 119-163.
- [4] a) H. Adolfsson, in *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, 21-49; b) I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, in *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, 83-118; c) J. L. Paih, J.-C. Frison, C. Bolm, in *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, 253-294; d) U. Sundermeier, C. Döbler, M. Beller, in *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, 1-20; e) M. A. Esteruelas, T. García-Obregón, J. Herrero, M. Oliván, *Organometallics* **2011**, *30*, 6402-6407; f) A. V. Iosub, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3454-3457.
- [5] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7116-7139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6962-6984.
- [6] H. Mimoun, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2389-2399.
- [7] U. Schatzschneider, in *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität* (Ed.: J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter), Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2012**.
- [8] M. Merckx, D. A. Kopp, M. H. Sazinsky, J. L. Blazyk, J. Müller, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2860-2888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2782-2807.
- [9] A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordlund, *Nature* **1993**, *366*, 537-543.
- [10] K. Chen, L. Que Jr, *Chem. Commun.* **1999**, 1375-1376.
- [11] M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7194-7195.
- [12] a) P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2340-2343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2217-2220; b) Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *Science* **1998**, *279*, 537-540.
- [13] J. Cipot-Wechsler, D. Covelli, J. M. Praetorius, N. Hearn, O. V. Zenkina, E. C. Keske, R. Wang, P. Kennepohl, C. M. Crudden, *Organometallics* **2012**, *31*, 7306-7315.
- [14] a) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175-183; b) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds. B. Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry.*, Wiley, Hoboken, NJ, **2009**; c) L. I. Simándi, *Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*, Springer Netherlands, **2012**.
- [15] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2010**.
- [16] E. C. Keske, O. V. Zenkina, A. Asadi, H. Sun, J. M. Praetorius, D. P. Allen, D. Covelli, B. O. Patrick, R. Wang, P. Kennepohl, B. R. James, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7414-7423.
- [17] a) C. M. Frech, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1730-1739; b) J. M. Praetorius, D. P. Allen, R. Wang, J. D. Webb, F. Grein, P. Kennepohl, C. M. Crudden, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3724-3725; c) A. Y. Verat, H. Fan, M. Pink, Y. S. Chen, K. G. Caulton, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7680-7686; d) O. V. Zenkina, E. C. Keske, R. Wang, C. M. Crudden, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8250-8254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8100-8104.
- [18] a) V. Jurcik, T. E. Schmid, Q. Dumont, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12619-12623; b) B. A. Steinhoff, A. E. King, S. S. Stahl, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1861-1868; c) B. V. Popp, S. S. Stahl, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2915-2922; d) X. Ye, M. D. Johnson, T. Diao, M. H. Yates, S. S. Stahl, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1180-1186; e) A. B. Powell, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5072-5075.
- [19] a) A. Badalyan, S. S. Stahl, *Nature* **2016**, *535*, 406-410; b) S. Gowrisankar, H. Neumann, D. Gördes, K. Thürow, H. Jiao, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15979-15984.
- [20] a) P. Barbaro, C. Bianchini, P. Frediani, A. Meli, F. Vizza, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1523-1529; b) D. Morales-Morales, R. Redón, Z. Wang, D. W. Lee, C. Yung, K. Magnuson, C. M. Jensen, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 823-829; c) K.-I. Fujita, S. Furukawa, R. Yamaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 289-292; d) F. Hanasaka, K.-I. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 1490-1492; e) F. Hanasaka, K.-I. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* **2005**, *24*, 3422-3433.
- [21] A. Krief, C. Colaux-Castillo, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4189-4192.
- [22] Y. Gao, J. M. Klunder, R. M. Hanson, H. Masamune, S. Y. Ko, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5765-5780.
- [23] K. Kamata, S. Kuzuya, K. Uehara, S. Yamaguchi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3768-3774.
- [24] W. Iali, P.-H. Lanoe, S. Torelli, D. Jouvenot, F. Loiseau, C. Lebrun, O. Hamelin, S. Ménage, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8535-8539; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8415-8419.
- [25] G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3338-3342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3280-3284.
- [26] a) B. de Bruin, T. P. J. Peters, S. Thewissen, A. N. J. Blok, J. B. M. Wilting, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2239-2242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2135-2138; b) D. G. H. Hetterscheid, B. de Bruin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *251*, 291-296.
- [27] a) M. R. Kelley, J.-U. Rohde, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2876-2878; b) M. R. Kelley, J.-U. Rohde, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2564-2580; c) M. R. Kelley, J.-U. Rohde, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 527-537.
- [28] a) B. R. James, in *Advances in Chemistry, Biomimetic Chemistry*, ACS Publications, **1980**, 253-276; b) M. T. Atlay, M. Preece, G. Strukul, B. R. James, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 406-407; c) J. M. Brown, R. A. John, A. R. Lucy, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 245-257; d) M. Zhou, D. Balcells, A. R. Parent, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 208-218; e) M. Zhou, U. Hintermair, B. G. Hashiguchi, A. R. Parent, S. M. Hashmi, M. Elimelech, R. A. Periana, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2013**, *32*, 957-965; f) C. R. Turlington, D. P. Harrison, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11351-11360.
- [29] a) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6726-6728; b) G. Meier, *Rhodium-vermittelte Oxygenierungsreaktionen mit Disauerstoff: Isolierung reaktiver Komplexe mit Peroxidoeinheiten*, Doktorarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin **2013**; c) M. Ahijado, T. Braun, D. Noveski, N. Kocher, B. Neumann, D. Stalke, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7107-7111; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6947-6951; d) A. Bittner, T. Braun, R. Herrmann, S. Mebs, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12299-12302; e) H. Suzuki, S. Matsuura, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.* **1982**, *11*, 1011-1014; f) H. Suzuki, S. Matsuura, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 247-258; g) T. S. Teets, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7192-7201; h) H. So, Y. J. Park, K.-B. Cho, Y.-M. Lee, M. S. Seo, J. Cho, R. Sarangi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12229-12232; i) C. Tejel, M. A. Ciriano, S. Jiménez, V. Passarelli, J. A. López, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2123-2126, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2093-2096.

- [30] D. Bridget Williams, W. Kaminsky, J. M. Mayer, K. I. Goldberg, *Chem. Commun.* **2008**, 4195-4197.
- [31] L. Vaska, *Science* **1963**, *140*, 809-810.
- [32] a) J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 136-143; b) J. A. McGinnety, J. A. Ibers, *Chem. Commun.* **1968**, 235-237; c) A. J. Deeming, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1128-1134; d) C. A. Read, W. R. Roper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1370-1375; e) M. Nolte, E. Singleton, M. Laing, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1979-1984; f) H. J. Lawson, J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6223-6227; g) P. Barbaro, C. Bianchini, F. Laschi, S. Midollini, S. Moneti, G. Scapacci, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1622-1630; h) M. A. Ciriano, M. Lanfranchi, L. A. Oro, J. J. Pérez-Torrente, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, C31-C33; i) M. Selke, L. Rosenberg, J. M. Salvo, C. S. Foote, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4519-4522; j) A. A. Bowden, J. D. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1998**, *46*, 203-209; k) D. G. Ho, R. Ismail, N. Franco, R. Gao, E. P. Leverich, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. Selke, *Chem. Commun.* **2002**, 570-571; l) G. R. Clark, G.-L. Lu, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **2007**, *26*, 2167-2177; m) M. G. Crestani, A. Steffen, A. M. Kenwright, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Organometallics* **2009**, *28*, 2904-2914; n) C. Y. Tang, W. Smith, D. Vidovic, A. L. Thompson, A. B. Chaplin, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 3059-3066; o) T. S. Teets, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17796-17806; p) M. Feller, E. Ben-Ari, Y. Diskin-Posner, R. Carmieli, L. Weiner, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4634-4637.
- [33] a) R. P. Hughes, in *Adv. Organomet. Chem.* (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1990**, 183-267; b) M. A. Bennett, M. Glewis, D. C. R. Hockless, E. Wenger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3105-3114; c) T. Braun, D. Noveski, M. Ahijado, F. Wehmeier, *Dalton Trans.* **2007**, 3820-3825; d) S. J. Archibald, T. Braun, J. A. Gaunt, J. E. Hobson, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2013-2018; e) D. Noveski, T. Braun, S. Krückemeier, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 959-966; f) M. Ahijado Salomon, T. Braun, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2008**, 5197-5206; g) M. Ahijado, T. Braun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2996-3000; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2954-2958; h) M. Ahijado Salomon, T. Braun, A. Penner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8999-9003; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8867-8871.
- [34] M. D. Rausch, F. E. Tibbetts, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 512-516.
- [35] J. F. Riehl, Y. Jean, O. Eisenstein, M. Pelissier, *Organometallics* **1992**, *11*, 729-737.
- [36] a) J. W. Dart, M. K. Lloyd, R. Mason, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2046-2055; b) P. J. Brothers, A. K. Burrell, G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 615-642; c) M. Kanzelberger, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, J. Zhao, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13644-13645.
- [37] I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Chem. Phys. B* **1999**, *103*, 6713-6722.
- [38] M. R. Ringenberg, S. L. Kokatam, Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 788-789.
- [39] A. Pedersen, M. Tilset, *Organometallics* **1994**, *13*, 4887-4894.
- [40] M. Ahijado Salomon, A.-K. Jungton, T. Braun, *Dalton Trans.* **2009**, 7669-7677.
- [41] a) B. L. Shaw, R. E. Stainbank, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2108-2112; b) J. W. Dart, M. K. Lloyd, R. Mason, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2039-2045; c) M. J. Auburn, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 318-323; d) M. Herberhold, A. F. Hill, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 195-206; e) A. Eißler, P. Kläring, F. Emmerling, T. Braun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4775-4788; f) T. Nakajima, M. Sakamoto, S. Kurai, B. Kure, T. Tanase, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5250-5252; g) S. A. Kuklin, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, A. S. Peregudov, P. V. Petrovskii, A. A. Koridze, *Organometallics* **2006**, *25*, 5466-5476.
- [42] a) G. Meier, V. Steck, B. Braun, A. Eißler, R. Herrmann, M. Ahrens, R. Laubenstein, T. Braun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2793-2808; b) A. Nakamura, Y. Tatsuno, M. Yamamoto, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6052-6058; c) S. T. Belt, S. B. Duckett,

- D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organometallics* **1989**, *8*, 748-759; d) W. D. Jones, E. T. Hessell, *Organometallics* **1990**, *9*, 718-727; e) A. Penner, T. Schröder, T. Braun, B. Ziemer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4464-4470; f) A. Penner, T. Braun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2579-2587.
- [43] a) F. A. Cotton, F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 351-355; b) A. Mezzetti, C. Becker, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2686-2703; c) I. P. Csonka, L. Szepes, A. Modelli, *J. Mass Spectrom.* **2004**, *39*, 1456-1466.
- [44] J. M. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1298-1303.
- [45] a) C. Tejel, M. P. del Río, M. A. Ciriano, E. J. Reijerse, F. Hartl, S. Záliš, D. G. H. Hetterscheid, N. Tschlis i Spithas, B. de Bruin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11878-11889; b) D. G. H. Hetterscheid, M. Bens, B. de Bruin, *Dalton Trans.* **2005**, 979-984.
- [46] G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, D. Favretto, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *456*, 217-221.
- [47] a) E. Fogler, I. Efremenko, M. Gargir, G. Leitus, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2253-2263; b) Q. B. Bao, S. J. Landon, A. L. Rheingold, T. M. Haller, T. B. Brill, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 900-908; c) G. Annibale, P. Bergamini, V. Bertolasi, E. Besco, M. Cattabriga, R. Rossi, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *333*, 116-123; d) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, B. M. Fish, *Organometallics* **2006**, *25*, 4170-4178; e) A. Ross, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12645-12654; f) T. S. Teets, D. G. Nocera, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3521-3527.
- [48] P. Kläring, A.-K. Jungton, T. Braun, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1430-1436.
- [49] a) E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* **2008**, *455*, 1093-1096; b) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2305-2308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2270-2273; c) F. F. Pfaff, S. Kundu, M. Risch, S. Pandian, F. Heims, I. Pryjomska-Ray, P. Haack, R. Metzinger, E. Bill, H. Dau, P. Comba, K. Ray, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1749-1753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1711-1715; d) S. Meyer, I. Klawitter, S. Demeshko, E. Bill, F. Meyer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 935-939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2901-2905; e) K. Ray, F. Heims, F. F. Pfaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3784-3807; f) N. P. Tsvetkov, J. G. Andino, H. Fan, A. Y. Verat, K. G. Caulton, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6745-6755; g) M. C. Lehman, D. R. Pahls, J. M. Meredith, R. D. Sommer, D. M. Heinekey, T. R. Cundari, E. A. Ison, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3574-3584; h) J. Cho, S. Jeon, S. A. Wilson, L. V. Liu, E. A. Kang, J. J. Braymer, M. H. Lim, B. Hedman, K. O. Hodgson, J. S. Valentine, E. I. Solomon, W. Nam, *Nature* **2011**, *478*, 502-505; i) M. Osajca, A. Drzewiecka-Matuszek, A. Franke, D. Rutkowska-Zbik, M. Brindell, M. Witko, G. Stochel, R. van Eldik, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2328-2343.
- [50] a) Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14303-14310; b) C. Schiwiek, J. Meiners, M. Förster, C. Würtele, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15486-15490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15271-15275; c) S. Shibata, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12553-12557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12327-12331.
- [51] Y. Takahashi, M. Hashimoto, S. Hikichi, Y. Moro-oka, M. Akita, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1711-1724.
- [52] a) M. Ahjiado, *Reaktivität eines Peroxo-Liganden in der Koordinationssphäre eines Rhodium-Tetrafluorpyridyl-Komplexes*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld **2004**; b) G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12732-12737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12564-12569; c) D. Carmona, M. P. Lamata, J. Ferrer, J. Modrego, M. Perales, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 575-576; d) M. M. Konnick, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5753-5762; e) D. Bianchi, R. Bortolo, R. D'Aloisio, M. Ricci, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *150*, 87-94; f) D. Bianchi, R. Bortolo, R. D'Aloisio, M. Ricci, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 734-736, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 706-708; g) M. M. Konnick, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10212-10213; h) M. S. Sigman, D. R. Jensen, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 221-229; i) H. F.

- Haarman, F. R. Bregman, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, *16*, 979-985; j) J. Mei, K. M. Carsch, C. R. Freitag, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *135*, 424-435; k) S. Muto, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2587-2589; l) S. S. Stahl, J. L. Thorman, R. C. Nelson, M. A. Kozee, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7188-7189.
- [53] a) S. Cenini, F. Porta, M. Pizzotti, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 291-300; b) A. Morvillo, M. Bressan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 337-343; c) J.-G. Liu, T. Ohta, S. Yamaguchi, T. Ogura, S. Sakamoto, Y. Maeda, Y. Naruta, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9426-9431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9262-9267.
- [54] C. Querci, R. D'Aloisio, R. Bortolo, M. Ricci, D. Bianchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *176*, 95-100.
- [55] N. Decharin, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5732-5735.
- [56] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **1995**.
- [57] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*, Taylor & Francis, **2014**.
- [58] a) F. Bianchi, M. C. Gallazzi, L. Porri, P. Diversi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 99-105; b) M. Gómez, P. I. W. Yarrow, A. V. De Miguel, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 237-243; c) H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395-407; d) R. C. Schnabel, D. M. Roddick, *Organometallics* **1996**, *15*, 3550-3555; e) A. Behn, M. Head-Gordon, A. T. Bell, *Organometallics* **2010**, *29*, 1144-1149.
- [59] a) J. Kim, S. Chang, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2235-2239, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2203-2207; b) M. Zhou, S. I. Johnson, Y. Gao, T. J. Emge, R. J. Nielsen, W. A. Goddard, A. S. Goldman, *Organometallics* **2015**, *34*, 2879-2888.
- [60] a) M. Paneque, M. L. Poveda, N. Rendón, K. Mereiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1610-1611; b) Y. Feng, B. Jiang, P. A. Boyle, E. A. Ison, *Organometallics* **2010**, *29*, 2857-2867; c) R. Kawahara, K.-i. Fujita, R. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12962-12966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12790-12794; d) J. M. Goldberg, G. W. Wong, K. E. Brastow, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2015**, *34*, 753-762; e) L. E. Doyle, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, M. J. Sgro, D. M. Spasyuk, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 921-931; f) J. J. Adams, A. Lau, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2011**, *30*, 689-696.
- [61] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451; b) R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384-7391; c) S. S. Batsanov, *Inorganic Materials* **2001**, *37*, 871-885.
- [62] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, **1997**.
- [63] a) Y. Himeda, *Green Chem.* **2009**, *11*, 2018-2022; b) J. D. Scholten, M. H. G. Precht, J. Dupont, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1265-1270; c) M. Grasemann, G. Laurenczy, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8171-8181; d) M. C. Neary, G. Parkin, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1859-1865.
- [64] a) W.-G. Jia, Y.-F. Han, G.-X. Jin, *Organometallics* **2008**, *27*, 6035-6038; b) J. Langer, W. Imhof, M. J. Fabra, P. García-Orduña, H. Görls, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. Westerhausen, *Organometallics* **2010**, *29*, 1642-1651.
- [65] H. J. Lawson, J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3680-3682.
- [66] a) M. A. Ciriano, J. A. Lopez, L. A. Oro, J. J. Perez-Torrente, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *Organometallics* **1995**, *14*, 4764-4775; b) C. Schulte to Brinke, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 3227-3231.
- [67] a) B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 846-847; b) B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 2195-2204; c) G. L. Geoffroy, J. R. Lehman, in *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1977**, 189-290; d) J. F. Harrod, W. J. Yorke, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1156-1159; e) I. Walker, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *506*, 13-21; f) H. Lehner, D. Matt, A. Togni, R. Thouvenot, L. M. Venanzi, A. Albinati, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4254-4261; g) L. Garlaschelli, S. I. Khan, R. Bau, G. Longoni, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7212-7213; h) M. Kretschmer, P. S. Pregosin, A. Albinati, A. Togni, *J. Organomet. Chem.*

- 1985**, 281, 365-378; i) M. Gupta, C. Hagen, W. C. Kaska, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 840-841; j) B. Rybtchinski, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1997**, 16, 3786-3793; k) Z. E. Clarke, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta, D. G. Gusev, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, *Organometallics* **2006**, 25, 4113-4117; l) S. M. Kloek, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2006**, 25, 3007-3011; m) T. J. Hebden, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1733-1742; n) A.-K. Jungton, C. Herwig, T. Braun, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10009-10013.
- [68] T. J. Schmeier, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9274-9277.
- [69] M. Muranaka *et al.*, EP2644611A1, Okayama University, National University Corporation, **2011**.
- [70] a) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 679-680; b) R. C. Taylor, J. F. Young, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 20-25; c) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, V. Herrera, R. A. Sanchez-Delgado, *Organometallics* **1994**, 13, 721-730; d) E. A. Zarate, V. O. Kennedy, J. A. McCune, R. S. Simons, C. A. Tessier, *Organometallics* **1995**, 14, 1802-1809.
- [71] M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, *Organometallics* **2003**, 22, 3600-3603.
- [72] V. V. Grushin, V. F. Kuznetsov, C. Bensimon, H. Alper, *Organometallics* **1995**, 14, 3927-3932.
- [73] D. Noveski, T. Braun, B. Neumann, A. Stammel, H.-G. Stammel, *Dalton Trans.* **2004**, 4106-4119.
- [74] a) T. G. Richmond, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 221-250; b) E. Peris, J. C. Lee, J. R. Rambo, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3485-3491; c) D. A. Smith, T. Beweries, C. Blasius, N. Jasim, R. Nazir, S. Nazir, C. C. Robertson, A. C. Whitwood, C. A. Hunter, L. Brammer, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 11820-11831; d) A. Maity, R. J. Stanek, B. L. Anderson, M. Zeller, A. D. Hunter, C. E. Moore, A. L. Rheingold, T. G. Gray, *Organometallics* **2015**, 34, 109-120.
- [75] a) H. C. S. Clark, K. S. Coleman, J. Fawcett, J. H. Holloway, E. G. Hope, J. Langer, I. M. Smith, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 91, 207-211; b) M.-L. Lehaire, R. Scopelliti, K. Severin, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5466-5474; c) B. J. Truscott, F. Nahra, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 62-65; d) F. Nahra, M. Brill, A. Gómez-Herrera, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 307, 65-80; e) J. Gil-Rubio, B. Weberndorfer, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1437-1444; f) J. Vicente, J. Gil-Rubio, D. Bautista, A. Sironi, N. Masciocchi, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5665-5675; g) S. A. Macgregor, D. C. Roe, W. J. Marshall, K. M. Bloch, V. I. Bakhmutov, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15304-15321; h) C. Segarra, E. Mas-Marzá, J. P. Lowe, M. F. Mahon, R. C. Poulten, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2012**, 31, 8584-8590; i) N. Bramanathan, M. Carmona, J. P. Lowe, M. F. Mahon, R. C. Poulten, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2014**, 33, 1986-1995; j) B. Procacci, Y. Jiao, M. E. Evans, W. D. Jones, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1258-1272; k) D. R. Coulson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3111-3119; l) N. A. Jasim, R. N. Perutz, S. P. Foxon, P. H. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1676-1685.
- [76] a) N. A. Jasim, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8685-8693; b) T. Vergote, F. Nahra, A. Welle, M. Luhmer, J. Wouters, N. Mager, O. Riant, T. Leyssens, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 793-798; c) J. A. Kalow, A. G. Doyle, *Tetrahedron* **2013**, 69, 5702-5709; d) F. Nahra, S. R. Patrick, D. Bello, M. Brill, A. Obled, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, D. O'Hagan, S. P. Nolan, *ChemCatChem* **2015**, 7, 240-244.
- [77] G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes, J. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3872-3881.
- [78] J. Zhu, G. C. Tsui, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 12519-12522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12353-12356.

- [79] a) P. G. Watson, E. Lork, R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1069-1070; b) J. Fawcett, D. A. J. Harding, E. G. Hope, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5827-5832; c) J. Fawcett, D. A. J. Harding, E. G. Hope, K. Singh, G. A. Solan, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10781-10789.
- [80] a) G. W. Gribble, J. R. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5764-5765; b) F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7747-7752; c) V. I. Bakhmutov, M. V. Galakhov, E. I. Fedin, *Mag. Reson. Chem.* **1985**, 23, 971-972; d) L. Ernst, K. Ibrom, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2010-2012; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1881-1882; e) R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1464-1475; f) F. B. Mallory, C. W. Mallory, K. E. Butler, M. B. Lewis, A. Q. Xia, E. D. Luzik, L. E. Fredenburgh, M. M. Ramanjulu, Q. N. Van, M. M. Francl, D. A. Freed, C. C. Wray, C. Hann, M. Nerz-Stormes, P. J. Carroll, L. E. Chirlian, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4108-4116.
- [81] a) J. E. Veltheer, P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12478-12488; b) C. J. Bourgeois, S. A. Garratt, R. P. Hughes, R. B. Larichev, J. M. Smith, A. J. Ward, S. Willemsen, D. Zhang, A. G. DiPasquale, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2006**, 25, 3474-3480.
- [82] S. P. Reade, D. Nama, M. F. Mahon, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2007**, 26, 3484-3491.
- [83] B. S. Ault, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 103-109.
- [84] a) P. Bird, J. F. Harrod, T. Khin Aye, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1222-1224; b) A. C. Cooper, J. C. Bollinger, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *New J. Chem.* **1998**, 22, 473-480; c) M. Gorol, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 2678-2682; d) J. V. Hanna, S. E. Boyd, P. C. Healy, G. A. Bowmaker, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2005**, 2547-2556.
- [85] a) F. Olbrich, R. J. Lagow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1929-1932; b) C. Bolli, J. Gellhaar, C. Jenne, Ke, H. Scherer, H. Seeger, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4326-4334.
- [86] J. Choi, D. Y. Wang, S. Kundu, Y. Choliy, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Science* **2011**, 332, 1545-1548.
- [87] D. Schomburg, R. Krebs, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1378-1381.
- [88] a) A. J. Blake, R. W. Cockman, E. A. V. Ebsworth, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 529-530; b) E. A. V. Ebsworth, N. Robertson, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1031-1037; c) A. Yahav, I. Goldberg, A. Vigalok, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13634-13635; d) A. W. Kaspi, A. Yahav-Levi, I. Goldberg, A. Vigalok, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5-7; e) T. Furuya, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10060-10061; f) J. H. Holloway, E. G. Hope, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 76, 209-212.
- [89] P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *CrystEngComm* **2006**, 8, 946-947.
- [90] *Silicon Compounds: Silanes and Silicones. A Survey of Properties and Chemistry*, Gelest, Inc., Morrisville, PA, **2008**.
- [91] a) H. A. Brune, *Tetrahedron* **1968**, 24, 79-97; b) G. Schott, J. Kreutzmann, W. Zarend, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 358, 219-225.
- [92] a) S. Pahl, *Studien zur Reaktivität des Komplexes trans-[Ir(4-C₅F₄N)(C₂H₄)(PiPr₃)₂]*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld **2007**; b) J. Ruiz, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 862-863; c) S. R. Klei, T. D. Tilley, R. G. Bergman, *Organometallics* **2002**, 21, 3376-3387; d) K. A. M. Ampt, S. B. Duckett, R. N. Perutz, *Dalton Trans.* **2004**, 3331-3337; e) P. Sangtrirutnugul, T. D. Tilley, *Organometallics* **2007**, 26, 5557-5568; f) A. L. Raza, J. A. Panetier, M. Teltewskoi, S. A. Macgregor, T. Braun, *Organometallics* **2013**, 32, 3795-3807; g) A. L. Raza, *Reaktive Rhodium(I)-Silylkomplexe zur C-F-Aktivierung fluorierter Aromaten und Alkene*, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin **2014**; h) L. Zamostna, S. Sander, T. Braun, R. Laubenstein, B. Braun, R. Herrmann, P. Kläring, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 9450-9469.
- [93] a) A. Simon, H. Arnold, *Journal Prakt. Chem.* **1959**, 8, 241-255; b) I. S. Ignat'ev, A. V. Ganyushkin, A. N. Lazarev, *J. Struct. Chem.* **1985**, 26, 201-207; c) E. Tsurumaki, J. Sung, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 2642-2645; d) Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5832-5839.

- [94] a) U. Wannagat, G. Bogedain, H. Hajibegli, H.-H. Moretto, *Monatsh. Chem.* **1990**, *121*, 865-874; b) R. Wakabayashi, Y. Sugiura, T. Shibue, K. Kuroda, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10896-10899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10708-10711.
- [95] P. Kläring, T. Braun, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11302-11307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11096-11101.
- [96] a) M. D. Curtis, P. S. Epstein, in *Adv. Organomet. Chem.* (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1981**, 213-255; b) P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462-10463; c) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175-292; d) J. Braddock-Wilking, J. Y. Corey, L. M. French, E. Choi, V. J. Speedie, M. F. Rutherford, S. Yao, H. Xu, N. P. Rath, *Organometallics* **2006**, *25*, 3974-3988; e) J. Braddock-Wilking, J. Y. Corey, K. A. Trankler, H. Xu, L. M. French, N. Praingam, C. White, N. P. Rath, *Organometallics* **2006**, *25*, 2859-2871; f) C. Mitzenheim, T. Braun, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8787-8790, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8625-8628; g) C. Mitzenheim, T. Braun, R. Laubenstein, B. Braun, R. Herrmann, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6394-6404; h) N. T. Mucha, R. Waterman, *Organometallics* **2015**, *34*, 3865-3872.
- [97] M. Brand, A. Frings, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkiewicz, J. Schram, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 155-164.
- [98] B. J. Rappoli, T. S. Janik, M. R. Churchill, J. S. Thompson, J. D. Atwood, *Organometallics* **1988**, *7*, 1939-1944.
- [99] M. Aizenberg, J. Ott, C. J. Elsevier, D. Milstein, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 81-92.
- [100] a) M. J. Y. Chen, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 204-205; b) W. R. Thiel, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 575-580; c) H. Yoshida, Y. Yamaryo, J. Ohshita, A. Kunai, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1541-1544; d) F. Li, K. M. Van Heuvelen, K. K. Meier, E. Münck, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10198-10201; e) C. Adamo, C. Amatore, I. Ciofini, A. Jutand, H. Lakmini, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6829-6836; f) L. H. Doerrer, J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, M. A. Leech, M. Müller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3191-3194.
- [101] S. Kakuda, C. J. Rolle, K. Ohkubo, M. A. Siegler, K. D. Karlin, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3330-3337.
- [102] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstrukturen*, Thieme, **2012**.
- [103] a) Y. Berchadsky, C. Bernard-Henriet, J.-P. Finet, R. Lauricella, S. R. A. Marque, P. Tordo, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7084-7094; b) M. Taddei, A. Ricci, *Synthesis* **1986**, *1986*, 633-635.
- [104] a) F. J. Chen, H. Cheradame, J. E. Stanat, G. Rissoan, US5663470A, Exxon Chemical Patents Inc., **1997**; b) S. Kobayashi, S. Nagayama, T. Busujima, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8287-8288.
- [105] W. J. Evans, C. H. Fujimoto, M. A. Johnston, J. W. Ziller, *Organometallics* **2002**, *21*, 1825-1831.
- [106] W. W. Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *5*, 118-122.
- [107] a) K. Amani, M. A. Zolfigol, A. Ghorbani-Choghamarani, M. Hajjami, *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 65-68; b) C. Yang, Q. Jin, H. Zhang, J. Liao, J. Zhu, B. Yu, J. Deng, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1401-1405; c) N. Fukuda, T. Ikemoto, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4629-4631; d) M. Irfan, T. N. Glasnov, C. O. Kappe, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 984-987; e) X.-M. Zeng, J.-M. Chen, A. Yoshimura, K. Middleton, V. V. Zhdankin, *RCS Adv.* **2011**, *1*, 973-977; f) S. Liao, I. Čorić, Q. Wang, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10765-10768; g) E. V. Rakhmanov, Z. Sinyan, A. V. Tarakanova, A. V. Anisimov, A. V. Akopyan, N. S. Baleeva, *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, *82*, 1118-1121; h) B. Yu, A.-H. Liu, L.-N. He, B. Li, Z.-F. Diao, Y.-N. Li, *Green Chem.* **2012**, *14*, 957-962; i) G. Romanowski, T. Lis, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *394*, 627-634; j) S. Paria, S. Chatterjee, T. K. Paine, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2810-2821; k) H.-M. Shen, W.-J. Zhou, H.-K. Wu, W.-B. Yu, N. Ai, H.-B. Ji, H.-X. Shi, Y.-B. She, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4494-4498; l) M. H. Ali, B. Olesen, B. Ranu, L. Clippard, J. Heath, G. Meyer, T. Williams, *Synthesis* **2016**, *48*, 429-436; m) E. M. Gayakwad, V. V.

- Patil, G. S. Shankarling, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 223-230; n) L. Rondot, E. Girgenti, F. Oddon, C. Marchi-Delapierre, A. Jorge-Robin, S. Ménage, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *416*, 20-28; o) L. Zhao, H. Zhang, Y. Wang, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 129-136.
- [108] a) R. Köster, Y.-H. Tsay, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1117-1123; b) A. Andreou, M. Leskes, P. G. Jambrina, G. J. Tustin, C. P. Grey, E. Rosta, O. A. Scherman, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6262-6269; c) E. W. Abel, W. Gerrard, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1957**, 5051-5054; d) S. S. Barnes, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4707-4714.
- [109] M. Ahijado Salomon, *Rhodiumperoxo- und Iridiumhydridverbindungen mit fluorierten Arylliganden*, Dissertation, Universität Bielefeld **2007**.
- [110] L. A. Wickramasinghe, P. R. Sharp, *Organometallics* **2015**, *34*, 3451-3454.
- [111] H. Lakmini, I. Ciofini, A. Jutand, C. Amatore, C. Adamo, *J. Chem. Phys. A* **2008**, *112*, 12896-12903.
- [112] a) J. T. Henthorn, T. Agapie, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13107-13110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12893-12896; b) J. T. Henthorn, S. Lin, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1458-1464.
- [113] a) T. Makino, Y. Yamamoto, K. Itoh, *Organometallics* **2004**, *23*, 1730-1737; b) S. Musa, I. Shaposhnikov, S. Cohen, D. Gelman, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3595-3599, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3533-3537; c) D. Bézier, M. Brookhart, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3411-3420; d) P. Garbacz, V. V. Tersikh, M. J. Ferguson, G. M. Bernard, M. Kędziołek, R. E. Wasylshen, *J. Chem. Phys. A* **2014**, *118*, 1203-1212; e) T. Tanase, A. Yoshii, R. Otaki, K. Nakamae, Y. Mikita, B. Kure, T. Nakajima, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *797*, 37-45; f) H. Xu, Z.-A. Huang, X. Guo, Y. Yang, Y. Hua, Z. Cao, S. Li, H. Xia, *Organometallics* **2015**, *34*, 4229-4237.
- [114] S. J. K. Forrest, J. Clifton, N. Fey, P. G. Pringle, H. A. Sparkes, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2251-2277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2223-2227.
- [115] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126; b) C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770-6773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643-6646; c) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129-3136; d) A. J. M. Miller, J. E. Bercaw, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1709-1711; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50-81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- [116] K. Schwetlick, *Organikum, Vol. 22*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [117] S. E. Landau, K. E. Groh, A. J. Lough, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2995-3007.
- [118] a) G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **1996**; b) A. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, *65*, 148-155.
- [119] a) G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **1997**; b) G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [120] a) G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **2013**; b) G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **2013**; c) G. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [121] a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101; b) Y. Zhao, D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.
- [122] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, **2009**.

-
- [123] D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164108.
- [124] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
- [125] a) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023; b) D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358-1371.
- [126] a) E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032-3041; b) B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151-5158; c) M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253-260.
- [127] R. Wakabayashi, K. Kawahara, K. Kuroda, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5401-5405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5273-5277.

8 Anhang

8.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Symbole und Formelzeichen

Å	Ångström [$1 \cdot 10^{-10}$ m]
Abb.	Abbildung
Ar	Aryl, Rest mit aromatischem Grundgerüst
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
ber.	Berechnet
br	<i>broad</i> (breit)
Bu	Butyl, C_4H_9
COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien, C_8H_{12}
COE	<i>cis</i> -Cycloocten, C_8H_{14}
Cp	Cyclopentadienyl, C_5H_5
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl, C_5Me_5
δ	chemische Verschiebung [ppm]
Δ	Differenz (z. B. $\Delta\tilde{\nu}$ Wellenzahlendifferenz)
d	Tag(e); Dublett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
η^n	Haptizität des Liganden mit Anzahl n der koordinierenden Atome
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl, CH_3CH_2
Fc	Ferrocen, $[FeCp_2]$

Fc ⁺	Ferroceniumkation, [FeCp ₂] ⁺
Fc [*]	Decamethylferrocen, [FeCp [*] ₂]
Fc ^{*+}	Decamethylferroceniumkation, [FeCp [*] ₂] ⁺
GC	Gaschromatographie
gef.	Gefunden
h	Stunde(n)
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
<i>i</i>	<i>iso</i>
IR	Infrarot
<i>J</i>	Betrag der Kopplungskonstante [Hz]
κ ⁿ	mehrzähniger Ligand mit Anzahl n und Art der koordinierenden Atome
LIFDI	<i>liquid injection field desorption ionization</i>
m	<i>medium</i> (mittel, IR); Multiplett (NMR)
m	Masse [g]
[M] ⁺	Molekülion
<i>m/z</i>	Verhältnis Ionenmasse zu Ladung
Me	Methyl, CH ₃
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
MSMS	Tandemmassenspektrometrie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm ⁻¹]
<i>n</i>	<i>normal</i>
Nd-YAG	Neodym-Yttrium-Aluminium-Granat

NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (kernmagnetische Resonanz)
Norbornen	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, C ₇ H ₁₀
OTf	Triflatanion (Trifluormethansulfonat), CF ₃ SO ₃ ⁻
PFA	Perfluoralkoxylalkan
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
pK _s	dekadischer Logarithmus der Säurestärke K _s
ppm	<i>parts per million</i>
Pr	Propyl, C ₃ H ₇
RT	Raumtemperatur
s	<i>strong</i> (stark, IR); Singulett (NMR)
sept	Septett
sh	<i>shoulder</i> (Schulter)
t	Triplett
<i>t, tert</i>	<i>tertiär</i>
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TOF	<i>time of flight</i>
w	<i>weak</i> (schwach)

8.2 Übersicht der nummerierten Verbindungen

- 1** *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 2a** *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 2b** *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(¹⁸O₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 3** *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 4** *cis*-[Ir(4-C₅F₄N)(CF₃COO)₂(CN*t*Bu)(H₂O)(PiPr₃)]
- 5a** *trans*-[Ir{ κ^2 -OC(O)O}(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 5b** *trans*-[Ir{ η^2 -CO(¹⁸O)₂}(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 6a** *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 6b** *trans,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(D)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 7** *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H){OC(O)H}(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 8a** *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(H)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 8b** *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(D)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 9** *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(FHF)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 10** *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂][SiF₅]
- 11** *cis,trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(F)₂(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 12** *cis,trans*-[Ir(H)₂{Si(OMe)₃}(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 13** *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OOSiMe₃)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 14a** *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(OOBCy₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 14b** *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(¹⁸O¹⁸OBCy₂)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]
- 15** *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂]

8.3 Kristallstrukturdaten

trans-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**1**)

Measurement device	BRUKER D8 VENTURE
Empirical formula	C ₂₈ H ₅₁ F ₄ IrN ₂ P ₂
Formula weight	<i>M</i> _r = 745.85 g/mol
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 16.3878(8) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 11.7070(3) Å <i>β</i> = 125.677(3)° <i>c</i> = 20.3788(20) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	<i>V</i> = 3175.9(3) Å ³
<i>Z</i> , Calculated density	4, <i>ρ</i> _{calcd} = 1.562 g/cm ³
Absorption coefficient	4.348 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1504.0
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.12 x 0.08 mm ³ ; yellow, block
Theta range for data collection	3.48 to 26.10 °
Limiting indices	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected/ unique	20680/ 5962 [<i>R</i> (int) = 0.0853]
Completeness to theta = 26.10	98.4 %
Max. and min. transmission	0.7224 and 0.4218
Data/ restraints/ parameters	5962/ 3/ 349
Goodness-on-fit on <i>F</i> ²	0.934
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0222, ω <i>R</i> 2 = 0.0457
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0336, ω <i>R</i> 2 = 0.0477
Largest diff. Peak and hole	+0.714 and -1.020 Å ⁻³

trans-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(O₂)(PiPr₃)₂] (**2a**)

Measurement device	STOE IPDS 2θ
Empirical formula	C ₂₈ H ₅₁ F ₄ IrN ₂ O ₂ P ₂
Formula weight	<i>M</i> _r = 777.85 g/mol
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorombic, <i>Pbca</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 17.8845(3) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 17.8845(3) Å <i>β</i> = 90° <i>c</i> = 23.3060(4) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	<i>V</i> = 6454.7(2) Å ³
Z, Calculated density	8, <i>ρ</i> _{calcd} = 1.601 g/cm ⁻³
Absorption coefficient	4.300 mm ⁻¹
F(000)	3136.0
Crystal size, colour and habit	0.40 x 0.34 x 0.28 mm ³ ; yellow, block
Theta range for data collection	3.16 to 28.36 °
Limiting indices	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Reflections collected/ unique	59586/ 7774 [R(int) = 0.0519]
Completeness to theta = 28.36	96.8 %
Max. and min. transmission	0.3820 and 0.2833
Data/ restraints/ parameters	7774/ 36/ 398
Godness-on-fit on F ²	1.036
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0213, ωR2 = 0.0443
R indices (all data)	R1 = 0.0282, ωR2 = 0.0459
Largest diff. Peak and hole	+1.719 and -0.717 Å ⁻³

trans-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(CF₃COO)₂(H₂O)(PiPr₃)] (**4**)

Measurement device	BRUKER D8 VENTURE
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₂ F ₁₀ IrN ₂ O ₅ P
Formula weight	<i>M</i> _r = 829.67 g/mol
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>P</i> 1
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.2362(7) Å <i>α</i> = 78.643(2)° <i>b</i> = 11.3991(8) Å <i>β</i> = 77.194(2)° <i>c</i> = 15.0115(11) Å <i>γ</i> = 78.043(2)°
Volume	<i>V</i> = 1488.73(19) Å ³
Z, Calculated density	2, <i>ρ</i> _{calcd} = 1.851 g/cm ⁻³
Absorption coefficient	4.636 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	812.0
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.12 x 0.08 mm ³ ; colourless, block
Theta range for data collection	2.68 to 28.40 °
Limiting indices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected/ unique	62206/ 7471 [<i>R</i> (int) = 0.0293]
Completeness to theta = 28.40	99.3 %
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.4854
Data/ restraints/ parameters	7471/ 36/ 422
Goodness-on-fit on <i>F</i> ²	0.654
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0144, ω <i>R</i> 2 = 0.0384
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0149, ω <i>R</i> 2 = 0.0390
Largest diff. Peak and hole	+1.177 and -0.703 Å ⁻³

trans-[Ir(4-C₅F₄N)(CNtBu)(κ^2 -OCOO)(PiPr₃)₂] (**5a**)

Measurement device	BRUKER D8 VENTURE
Empirical formula	C ₂₈ H ₅₁ F ₄ IrN ₂ O ₃ P ₂
Formula weight	$M_r = 890.00$ g/mol
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 10.4579(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.8665(9)$ Å $\beta = 95.6140(14)^\circ$ $c = 17.3132(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$V = 3760.0(3)$ Å ³
Z, Calculated density	4, $\rho_{\text{calcd}} = 1.572$ g/cm ⁻³
Absorption coefficient	3.692 mm ⁻¹
F(000)	1792.0
Crystal size, colour and habit	0.35 x 0.23 x 0.15 mm ³ ; colourless, block
Theta range for data collection	2.19 to 28.30 °
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -27 ≤ k ≤ 27, -22 ≤ l ≤ 23
Reflections collected/ unique	97073/ 9347 [R(int) = 0.0356]
Completeness to theta = 28.30	99.8 %
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.4679
Data/ restrains/ parameters	9347/ 0/ 439
Godness-on-fit on F ²	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0174, ωR2 = 0.0409
R indices (all data)	R1 = 0.0196, ωR2 = 0.0420
Largest diff. Peak and hole	+2.047 and -0.517 Å ⁻³

trans,trans-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(H)₂(PiPr₃)₂] (**6a**)

Measurement device	BRUKER D8 VENTURE
Empirical formula	C ₂₈ H ₅₃ F ₄ IrN ₂ O ₃ P ₂
Formula weight	<i>M</i> _r = 747.86 g/mol
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>Pna</i> 2 ₁
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 14.8554(7) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 19.0539(10) Å <i>β</i> = 90° <i>c</i> = 11.2800(5) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	<i>V</i> = 3192.8(3) Å ³
Z, Calculated density	4, <i>ρ</i> _{calcd} = 1.556 g/cm ⁻³
Absorption coefficient	4.325 mm ⁻¹
F(000)	1512.0
Crystal size, colour and habit	0.33 x 0.23 x 0.11 mm ³ ; colourless, fragment
Theta range for data collection	2.51 to 45.33 °
Limiting indices	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected/ unique	38801/ 14763 [R(int) = 0.0358]
Completeness to theta = 45.33	99.7 %
Max. and min. transmission	0.6477 and 0.3295
Data/ restraints/ parameters	14763/ 4/ 356
Goodness-on-fit on F ²	1.006
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0270, ωR2 = 0.0508
R indices (all data)	R1 = 0.0387, ωR2 = 0.0537
Largest diff. Peak and hole	+2.536 and -1.006 Å ⁻³
Remarks	Both Ir-H distances were fixed to 1.6 Å

cis,trans-[Ir(4-C₅F₄N)(CN*t*Bu)(H)₂(P*i*Pr₃)₂] (**8a**)

Measurement device	BRUKER D8 VENTURE
Empirical formula	C ₂₈ H ₅₃ F ₄ IrN ₂ O ₃ P ₂
Formula weight	<i>M</i> _r = 747.86 g/mol
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.6780(11) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 16.5159(15) Å <i>β</i> = 106.513(3)° <i>c</i> = 17.3377(16) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	<i>V</i> = 3206.0(5) Å ³
<i>Z</i> , Calculated density	4, <i>ρ</i> _{calcd} = 1.549 g/cm ⁻³
Absorption coefficient	4.325 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1512.0
Crystal size, colour and habit	0.33 x 0.40 x 0.41 mm; yellow, fragment
Theta range for data collection	2.74 to 36.31 °
Limiting indices	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Reflections collected/ unique	114916/ 15546 [<i>R</i> (int) = 0.0356]
Completeness to theta = 36.31	99.7 %
Max. and min. transmission	0.7471 and 0.4777
Data/ restraints/ parameters	15546/ 0/ 357
Godness-on-fit on <i>F</i> ²	1.076
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0212, ω <i>R</i> 2 = 0.0477
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0257, ω <i>R</i> 2 = 0.0494
Largest diff. Peak and hole	+2.968 and -1.886 Å ⁻³

trans-[Ir(4-C₅F₄N)(F)(C₅H₅N)(CN*t*Bu)(PiPr₃)₂][SiF₅] (**10**)

Measurement device	BRUKER D8 VENTURE
Empirical formula	C ₃₃ H ₅₆ F ₅ IrN ₃ P ₂ F ₅ Si
Formula weight	<i>M</i> _r = 967.03 g/mol
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.9876(9) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 16.4934(14) Å <i>β</i> = 98.549(3)° <i>c</i> = 21.7709(18) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	<i>V</i> = 3901.5(6) Å ³
Z, Calculated density	4, <i>ρ</i> _{calcd} = 1.646 g/cm ⁻³
Absorption coefficient	3.611 mm ⁻¹
F(000)	1944.0
Crystal size, colour and habit	0.45 x 0.31 x 0.04 mm ³ ; colourless, plate
Theta range for data collection	2.24 to 40.62 °
Limiting indices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflections collected/ unique	74392/ 7683 [<i>R</i> (int) = 0.0397]
Completeness to theta = 40.62	100 %
Max. and min. transmission	0.7483 and 0.4786
Data/ restraints/ parameters	7683/ 0/ 466
Goodness-on-fit on F ²	1.028
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0306, ω <i>R</i> 2 = 0.0782
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0364, ω <i>R</i> 2 = 0.0826
Largest diff. Peak and hole	+1.771 and -1.228 Å ⁻³

trans-[Ir(4-C₅F₄N)(Cl)(H)(C₅H₅N)(CNtBu)(PiPr₃)₂] (**15**)

Measurement device	BRUKER D8 VENTURE
Empirical formula	C ₂₈ H ₅₂ ClF ₄ IrN ₂ P ₂
Formula weight	$M_r = 782.31$ g/mol
Temperature	103 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P b c a$
Unit cell dimensions	$a = 19.0614(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.4687(9)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 19.4462(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$V = 6475.2(6)$ Å ³
Z, Calculated density	8, $\rho_{\text{calcd}} = 1.605$ g/cm ⁻³
Absorption coefficient	4.349 mm ⁻¹
F(000)	3152.0
Crystal size, colour and habit	0.40 x 0.25 x 0.05 mm ³ ; colourless, plate
Theta range for data collection	2.43 to 30.58 °
Limiting indices	-27 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 25, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected/ unique	110162/ 9923 [R(int) = 0.0604]
Completeness to theta = 30.58	99.9 %
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.4566
Data/ restrains/ parameters	9923/ 1/ 362
Godness-on-fit on F ²	1.019
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0245, ωR2 = 0.0493
R indices (all data)	R1 = 0.0391, ωR2 = 0.0540
Largest diff. Peak and hole	+1.570 and -1.208 Å ⁻³
Remarks	The Ir-H distance was fixed to 1.5 Å

8.4 Erklärung über die eingesetzten Hilfsmittel

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig erarbeitet und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt habe.

Berlin,

8.5 Lebenslauf

Dieser Abschnitt wurde im Rahmen der Veröffentlichung entfernt.

8.6 Aufstellung veröffentlichter wissenschaftlicher Schriften

Publikationen

H. Baumgarth, T. Braun, B. Braun, R. Laubenstein, R. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 19, 3157-3168: „Synthesis of an Iridium Peroxido Complex and its Reactivity Towards Brønsted Acids“.

H. Baumgarth, G. Meier, T. Braun, B. Braun-Cula, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, DOI: 10.1002/ejic.201600682: „Rhodium and Iridium Fluorido and Bifluorido Complexes Derived from Peroxido Precursors“.

Konferenzbeiträge - Poster

18. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Wöhler-Vereinigung **2016**, Berlin:

„Rhodium and Iridium Fluorido and Bifluorido Complexes Derived from Peroxido Precursors“

XXI EuCheMS International Conference on Organometallic Chemistry **2015**, Bratislava:

„Synthesis of an Iridium Tetrafluoropyridyl Peroxido Complex and its Reactivity towards Brønsted Acids“

4. Berliner Chemie Symposium **2015**, Berlin:

„Synthesis and Reactivity of Iridium Peroxido and Hydrido Complexes“

17. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Wöhler-Vereinigung **2014**, Saarbrücken:

„Synthesis of an Iridium Peroxido Complex and its Reactivity Towards Brønsted Acids“

3. Berliner Chemie Symposium **2014**, Berlin:

„Synthesis of an Iridium Peroxido Complex and its Reactivity Towards Brønsted Acids“